

**Beiträge zu Umsetzungen von Alkyliden-triphenyl-
phosphoranen mit Carbonsäurederivaten, Kohlendi-
oxid und Kohlenoxisulfid**

von
Horst Salbaum
aus
Schwabach

1971

1972 # 71



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Beiträge zu Umsetzungen von Alkyliden-triphenyl-
phosphoranen mit Carbonsäurederivaten, Kohlendi-
oxid und Kohlenoxisulfid**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Horst Salbaum

aus

Schwabach

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 16. 7. 1971

Dekan: Professor Dr. W. Jaenicke
Erstberichterstatter: Professor Dr. H.J. Bestmann
Zweitberichterstatter: Priv.-Doz. Dr. K. Geibel

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich herzlich
für das große Interesse an dieser Arbeit und
die ständige Unterstützung durch wertvolle
Anregungen und Ratschläge.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit
von März 1969 bis Februar 1971 im Institut
für Organische Chemie II der Universität
Erlangen-Nürnberg.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
1. Allgemeines über Alkyliden-triphenylphosphorane	2
1.1 Struktur	2
1.2 Reaktivität	3
1.3 Darstellung	4
1.4 Acylierung von Alkyliden-triphenylphosphoranen	4
1.4.1 Reaktionen der Alkyliden-triphenylphosphorane mit Säurechloriden	4
1.4.1.1 Phosphorane mit einem Wasserstoffatom am α -ständigen Kohlenstoffatom	5
1.4.1.2 Phosphorane ohne Wasserstoff am α -Kohlenstoffatom	6
1.4.2 Acylierung von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Thiocarbonsäure-S-äthylestern	9
1.5 Umsetzung von Phosphoranen mit C=C-Doppelbindungen	11
1.6 Umsetzung von Allenen mit Phosphoranen	14
1.7 Wittig-Reaktion	16
1.8 Reaktionen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Kohlendioxid und Kohlenoxisulfid	18
Eigene Arbeiten	
2. Reaktion von Isopropyliden-triphenylphosphoran mit Acetylchlorid	22

2.1	Reaktionen von sekundären Alkyliden-triphenylphosphoranen mit höheren Säurechloriden	27
2.2	Reaktionen von sekundären Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Thiocarbonsäure-S-äthylestern zu β -Ketoaliden	31
2.3	Reaktionen von sekundären Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Säurechloriden zu Betainen	35
2.4	Zusammenfassende Betrachtung	40
2.5	Umsetzung von Isopropyliden-triphenylphosphoran mit Propionsäurechlorid	41
2.6	Entstehungsweise des 2.2.3-Trimethylisopropyliden-cyclopropans	46
2.7	Schlußbetrachtung	54
3.	Umsetzungen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Kohlendioxid	56
3.1	Alkalische Verseifung der Carboxylierungsprodukte	62
3.2	Thermische Zersetzung der Carboxylierungsprodukte	66
3.2.1	Thermische Zersetzung von Betainen mit einem Wasserstoffatom am zum Phosphor α -ständigen C-Atom	67
3.2.2	Thermische Zersetzung von Betainen ohne Wasserstoffatom am zum Phosphoratom α -ständigen Kohlenstoffatom	71
3.2.3	Mechanismus der Betainzersetzung zu Tetraalkylallenen	76
3.2.4	Schlußbetrachtung	80
4.	Reaktionen von instabilen Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Kohlenoxisulfid	82

4.1	Reaktionen der Thiocarboxy-Phosphonium- betaine mit Halogenwasserstoffsäuren	86
4.2	Reaktionen der Thiocarboxy-Phosphonium- betaine mit Methyljodid	86
4.3	Reaktionen der Thiocarboxy-Phosphonium- betaine mit Benzylchlorid	90
4.4	Elektrolyse der S-Benzylester-Phospho- niumsalze	91
4.5	Umsetzung der Thiolester-Phosphonium- salze mit Natriumcarbonat zu stabilen Phosphoranen	92
4.6	Wittig-Reaktionen der Thiolester-Phos- phorane	99
5.	Experimenteller Teil	101
6.	Zusammenfassung	145

Einleitung

Bei der Umsetzung von Isopropyliden-triphenylphosphoran mit Acetylchlorid erhält man anstatt des erwarteten 1.1-Dimethylallens ein stabiles β -Ketoalkyliden-triphenylphosphoran¹⁾. Davon ausgehend wird im ersten Teil der vorliegenden Arbeit die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaktion durch Variieren der Säurechloride und Alkyli-den-triphenylphosphorane untersucht.

Der zweite Abschnitt befaßt sich mit Umsetzungen von instabilen Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Kohlendioxid und Kohlenoxisulfid.

1) H.Liberda, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1968)

1. Allgemeines über Alkyliden-triphenylphosphorane

1.1 Struktur

Der Phosphor besitzt als Element der zweiten Achterperiode die Fähigkeit, unter Einbeziehung energetisch günstig gelegener 3d-Orbitale unter Oktettaufweitung in den fünfbindigen Zustand überzugehen. Deshalb lassen sich die Bindungsverhältnisse in Alkyliden-triphenylphosphoranen durch die zwei mesomeren Ylid- und Ylen-Grenzformeln (I) und (II) in Abb. 1 beschreiben:

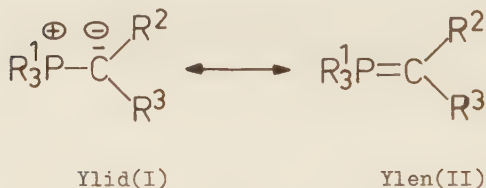


Abb. 1

Messungen der IR-Absorptionsfrequenz, der P-C-Valenzschwingung²⁾, der ³¹P-Kernresonanz³⁻⁵⁾ und vorallem die Reaktionen der Phosphorane zeigen, daß das Schwergewicht bei der polaren Ylid-Form(I) liegt. Die Stabilisierung des Carbanions der Ylid-Form(I) kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen⁶⁾. Liegt das C-Atom als sp²-Hybrid vor, so befindet sich das freie Elektronenpaar des Carbanions in einem p-Orbital. Es kommt zu einer p-d-Überlap-

2) W.Lüttke, K.Wilhelm, Angew. Chem. 77, 867 (1965)

3) H.Schmidtbauer, W.Trönich, Angew. Chem. 79, 412 (1967)

4) E.Fluck, "Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der Anorganischen Chemie", Springer-Verlag, Berlin 1963

5) A.J.Speziale, K.W.Ratts, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2790 (1963)

pung mit dem Phosphoratom. Diese Art der Stabilisierung ist wahrscheinlich dann bevorzugt, wenn keine zur Mesomerie befähigte Gruppen am α -Kohlenstoff sitzen (Abb. 2a).

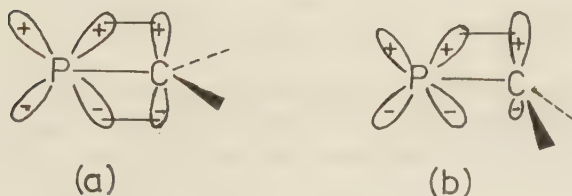


Abb. 2

Das Elektronenpaar des Carbanions kann auch in tetraedrischer Hybridisierung auftreten und eine sp^3 -d-Überlappung bewirken (Abb. 2b).

Der Wirklichkeit am nächsten kommt vermutlich ein zwischen beiden Möglichkeiten liegender Zustand.

1.2 Reaktivität

Phosphinalkylene stellen durch den positiven Phosphor auf besondere Art stabilisierte Carbanionen dar. Ihre Nukleophilie und damit die Reaktionsfähigkeit beruht auf der Polarität der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung, die entweder durch die Natur der drei Reste R^1 am Phosphoratom oder durch die beiden Gruppen R^2 und R^3 am zum Phosphor α -ständigen Kohlenstoffatom gesteuert werden kann (Abb. 1) Ersetzt man die drei Phenylgruppen eines Triphenylphosphorans durch Alkylreste mit (+)I-Effekt, so resultiert erhöhte Nukleophilie des Ylid-Carbanions. Umgekehrt be-

6) A.W.Johnson, "Ylid Chemistry", Org. Chemistry Bd.7, 80 (1966)

wirken Reste R^2 oder R^3 mit (-)M-Effekt am Methylenkohlenstoffatom wegen der nun beschränkten Verfügbarkeit des freien Elektronenpaares verminderte Reaktivität verbunden mit einer Stabilitätszunahme des Phosphorans.

1.3 Darstellung

Alkyliden-triphenylphosphorane stellt man durch Halogenwasserstoffabspaltung aus Phosponiumsalzen dar. Dazu werden verschiedene Basen verwendet wie Natriumamid^{7,8)}, Lithiumphenyl⁹⁾, Lithiumbutyl¹⁰⁾, Natriumacetylid¹¹⁾, Natriumhydrid¹²⁾, Natriumalkoholat, Kalium-t-butylat¹³⁾, Natriumhydroxid¹⁴⁾ und das Methylsulfinylcarbanion¹⁵⁾.

1.4 Acylierung von Alkyliden-triphenylphosphoranen

Als Acylierungsmittel für Phosphorane eignen sich Säurechloride¹⁶⁾, Thiocarbonsäure-S-äthylester¹⁶⁾, Ester¹⁷⁾ und N-Acylimidazole¹⁸⁾.

1.4.1 Reaktionen der Alkyliden-triphenylphosphorane mit Säurechloriden

Alkyliden-triphenylphosphorane reagieren als nukleophile

7) G.Wittig, H.Eggers, P.Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958)

8) M.Grayson, P.T.Keough, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3919(1960)

9) G.Wittig, U.Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954)

10) D.D.Coffman, C.S.Marvel, J. Amer. Chem. Soc. 51, 3496(1929)

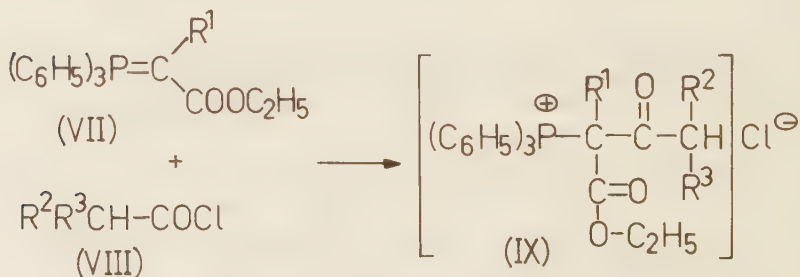
11) G.Wittig, U.Schöllkopf, D.B.P. 951512 (1955) BASF

12) H.S.Corey, J.R.D.McCormick, W.E.Swensen, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1884 (1964)

Zunächst entsteht durch einen nukleophilen Angriff des Ylid-Carbanions auf die polarisierte CO-Gruppe des Säurechlorids das Phosphoniumsalz(IV), in dem das Wasserstoffatom am α -Kohlenstoff durch den positiven Phosphor und die benachbarte Carbonylgruppe besonders aktiviert ist. Ein zweites Molekül des im Überschuß vorhandenen Ylids(III) greift deshalb das Salz(IV) unter Abspaltung von Chlorwasserstoff an. Es bilden sich das Salz(V) des Ausgangs-Ylids(III) und ein neues β -Ketoylid(VI). Diesen letzten Schritt der Reaktion bezeichnet man als Umylidierung¹⁹⁾. Sie ist nur dann möglich, wenn das aus dem Ylid(III) entstehende Salz(V) eine schwächere Säure ist als das Acyl-Phosphoniumsalz(IV) und deshalb das Proton im Salz(V) fester gebunden ist als im Keto-salz(IV).

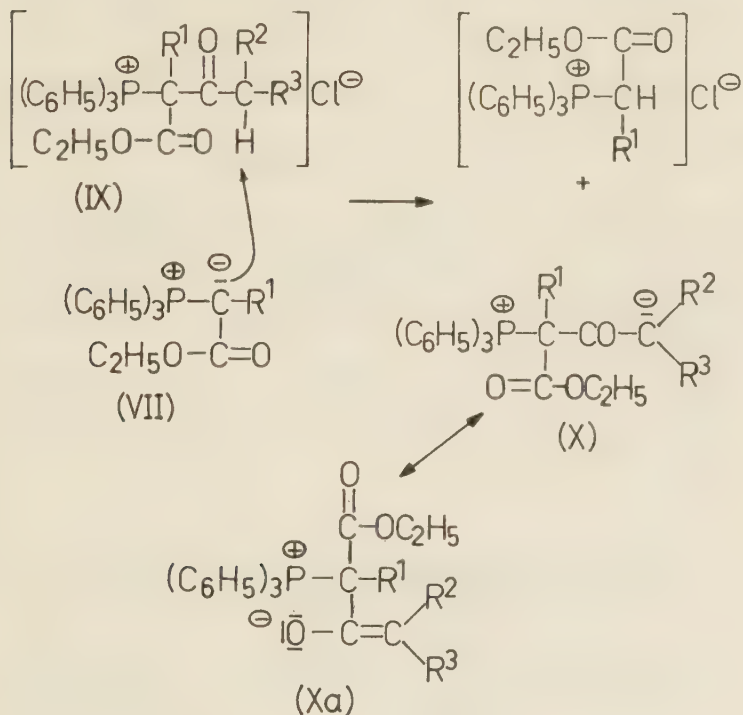
1.4.1.2. Phosphorane ohne Wasserstoff am α -Kohlenstoffatom

Die Umsetzung von Methyl-äthoxycarbonyl-triphenylphosphoranen(VII) mit Säurechloriden(VIII), die mindestens ein



-
- 16) H.J.Bestmann, Tetrahedron Letters London 1960, Nr.4,7
H.J.Bestmann und B.Arnason, ebenda 1961, 455; Chem.
Ber. 95, 1513 (1962)
- 17) S.Trippett, D.M.Walker, J. Chem. Soc. 1266 (1961)
- 18) H.J.Bestmann, N.Sommer, H.A.Staab, Angew. Chem. 74,
293 (1962)
- 19) H.J.Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962)

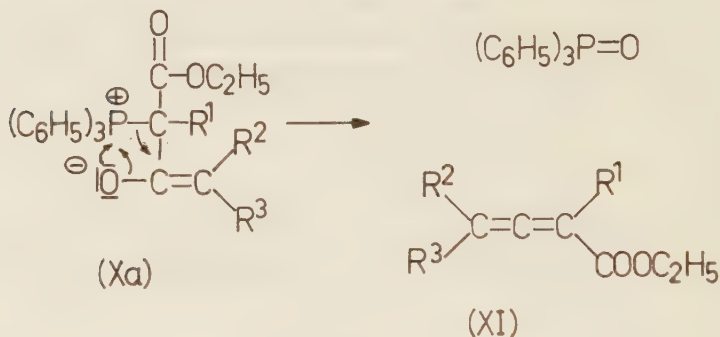
Wasserstoffatom am zur CO-Gruppe α -ständigen Kohlenstoff besitzen, beginnt wieder mit einem nukleophilen Angriff des Phosphorans(VII)²⁰⁾. Das acylierte Phosphoniumsalz(IX) läßt sich in guter Ausbeute isolieren²¹⁾. Im Salz(IX) ist der Wasserstoff an dem zum Phosphor γ -ständigem C-Atom acid. Deshalb erfolgt hier der Angriff eines zweiten Moleküls des Phosphinalkylens(VII) unter Eliminierung von Halogenwasserstoff und Bildung des Betains(X) (γ -Eliminierung):



20) H.J.Bestmann, H.Hartung, Chem. Ber. 99, 1198 (1966)

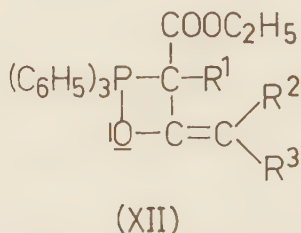
21) H.J.Bestmann, G.Graf, H.Hartung, Angew. Chem. 77, 620 (1965)

Das Betain(X) zerfällt im weiteren Verlauf der Reaktion aus der mesomeren Form(Xa) heraus in Allen-carbonsäure-ester(XI) und Triphenylphosphinoxid:



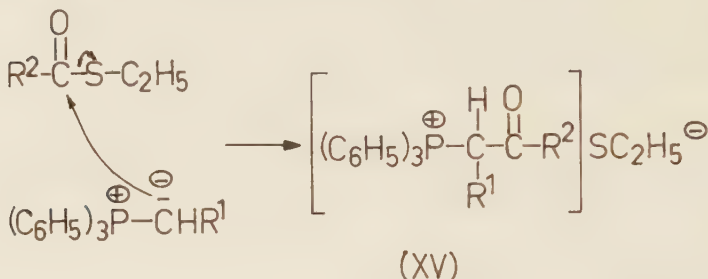
Da die Nukleophilität und damit die Reaktivität der Ylide durch Substituenten mit (-)M-Effekt am α -Kohlenstoffatom abgeschwächt wird, erfolgen die Bildung des acylierten Phosphoniumsalzes(IX) und die nachfolgende δ -Eliminierung verhältnismäßig langsam.

Obwohl kein direkter Beweis vorliegt, nimmt man doch an, daß der Zerfall der Betaine(X) über einen cyclischen Vier-ring-Übergangszustand(XII) erfolgt:

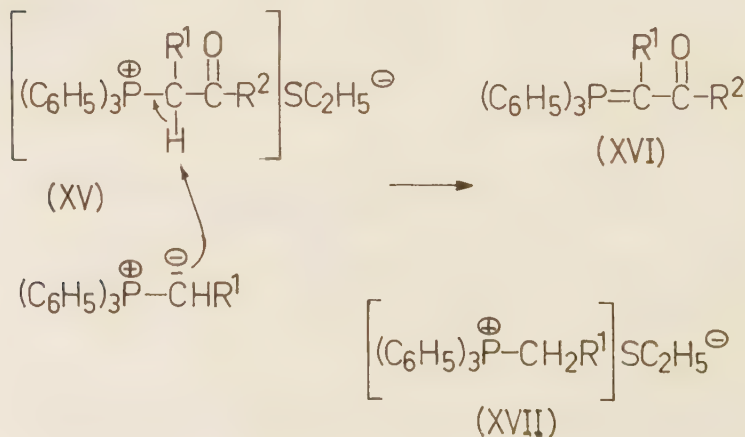


Durch elektronenanziehende Reste am zum Phosphoratom α -stän-

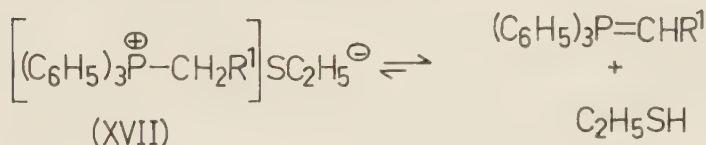
säure-S-äthylester erwiesen¹⁶⁾. Die Reaktion der Thiolester mit Yliden, die am α -Kohlenstoffatom noch einen Wasserstoff tragen, nimmt folgenden Verlauf:



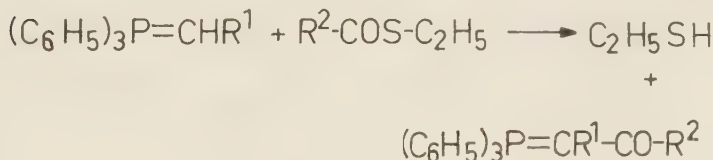
Zunächst bildet sich das Phosphonium-äthylthiolat(XV), in dem das Wasserstoffatom an dem zum Phosphor α -ständigem Kohlenstoffatom wie im Salz(IV) aktiviert ist. Im weiteren Verlauf bewirkt ein zweites Molekül des Phosphinalkylens als Base die Bildung des Ketoylids(XVI) und des Phosphonium-mercaptids(XVII):



Das instabile Phosphonium-äthylthiolat(XVII) zerfällt beim Erhitzen in einer Gleichgewichtsreaktion in Ausgangsyliid und Äthylmercaptan:



Da das Mercaptan beim Sieden aus der Reaktionsmischung entweicht, reagiert das Ylid erneut mit dem Thiocarbonsäure-S-äthylester und verschiebt dadurch das Gleichgewicht(1) nach rechts. Gegenüber dem Säurechloridverfahren spart man ein Mol Phosphinalkylen:



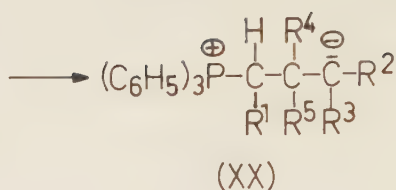
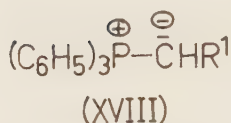
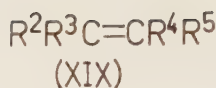
1.5 Umsetzung von Phosphoranen mit C=C-Doppelbindungen

Alkyliden-triphenylphosphorane(XVIII) reagieren als nukleophile Systeme mit Verbindungen(XIX) mit aktivierten Doppelbindungen. Die intermediär entstehenden Betaine(XX) können sich je nach Art der Substituenten $\text{R}^1\text{-R}^5$ auf drei verschiedenen Wegen stabilisieren²³⁻²⁷):

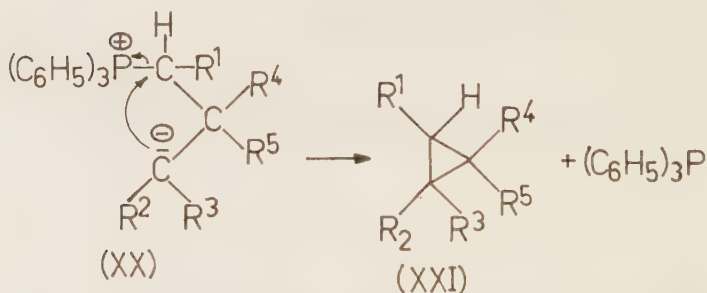
23) R.Mechoulam, F.Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 80, 4386 (1958)

24) J.P.Freeman, Chem. Ind.(London) 1254 (1959)

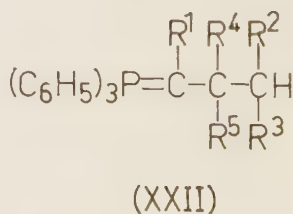
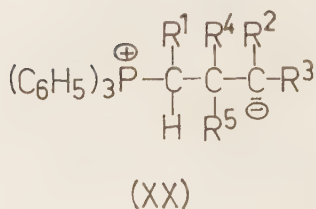
25) H.J.Bestmann, F.Seng, Angew. Chem. 74, 154 (1962)



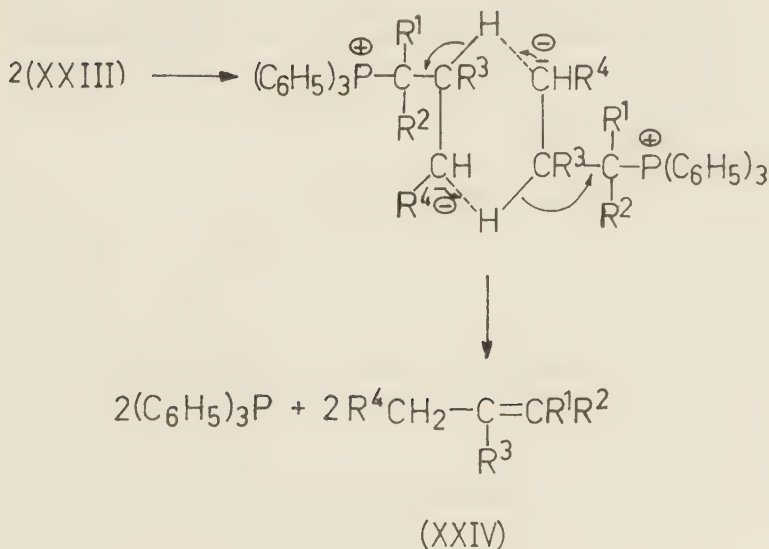
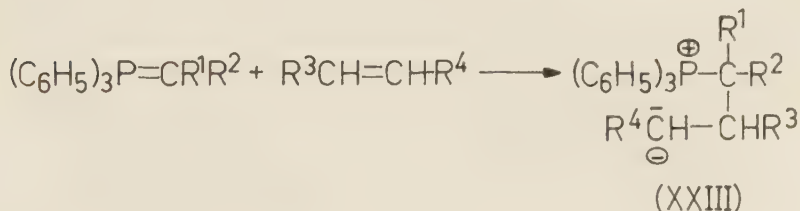
Aus dem Betain(XX) werden bevorzugt Cyclopropane(XXI) durch Abspaltung von Triphenylphosphin gebildet, wenn R^1 keine elektronenanziehende Gruppe ist²³⁻²⁶:



Ist R^1 eine Gruppe mit (-)M-Effekt, so bildet sich aus dem Betain(XX) unter Protonenwanderung von der α - in die δ -Stellung ein neues Ylid(XXII)²⁵:



Sind R^3 und R^4 Gruppen mit (-)M-Effekt, so entsteht zunächst das Betain(XXIII). Zwei Moleküle von (XXIII) gehen dann unter intermolekularem Protonenaustausch über einen 6-gliedrigen Übergangszustand in Triphenylphosphin und ein Olefin(XXIV) über²⁷⁾:

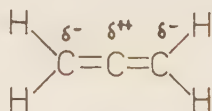


26) J.P.Freeman, J. Org. Chem. 31, 538 (1966)

27) G.Joachim, Diss. Universität Erlangen-Nürnberg (1968)

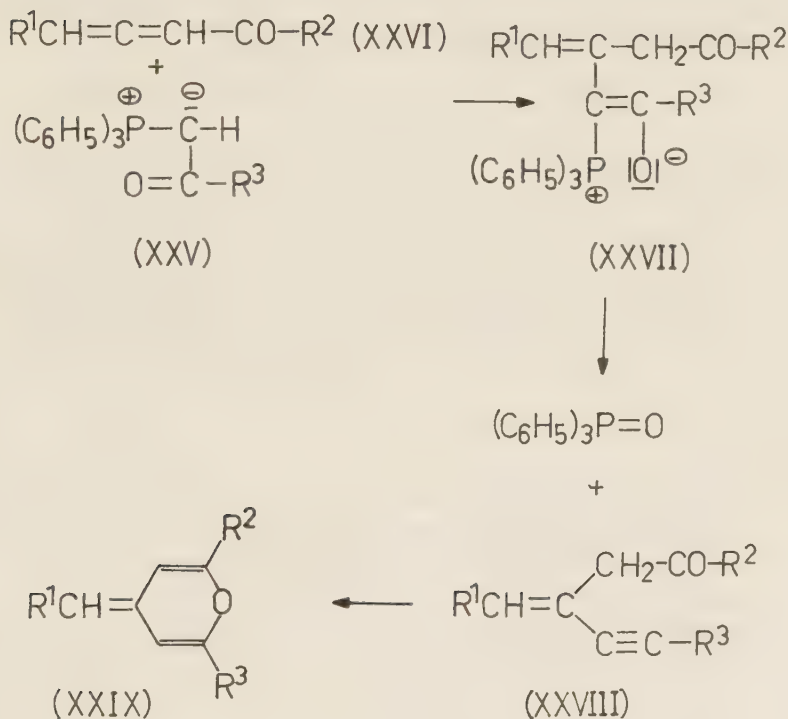
1.6 Umsetzung von Allenen mit Phosphoranen

Allene gehen als hochungesättigte Verbindungen mit einem leicht zugänglichen π -Bindungssystem bevorzugt elektrophile Additionsreaktionen ein^{28,29}). Aufgrund der Geometrie und der Polarisierbarkeit der π -Bindungen, werden sowohl ionische als auch radikalische Additionen sehr stark durch bereits vorhandene Substituenten am Allensystem beeinflusst. Die beiden Doppelbindungen stehen wegen der Verdrehung der Knotenebenen um 90° nur wenig miteinander in Wechselwirkung. Es tritt aber leicht Konjugation nach außen ein mit Substituenten mit (-)M-Effekt wie Nitril³⁰)-Carbonyl³¹⁻³³)-, Carboxyl- oder Ester-Gruppen^{34,35}). Derartig substituierte Allen gehen dann bereitwillig nukleophile Additionsreaktionen ein. Vom Allen selber weiß man, daß das mittlere Kohlenstoffatom eine positive Teilladung trägt³⁶);



-
- 28) H.Fischer, "Cumulenes" in: The Chemistry of Alkenes, S. Patai, Interscience, London 1964
- 29) D.R.Taylor, Chem. Rev. 67, 317 (1967)
- 30) P.Kurtz, H.Gold, H.Disselnkotter, Ann. Chem. 624, 1 (1959)
- 31) F.Bardone-Gaudemar, Ann. Chim.(Paris) 13 3, 52 (1958)
- 32) M.Bertrand, J.LeGras, Compt. Rend. 260, 6926 (1965)
- 33) F.T.Williams, J. Sci. Lab. Denison Univ. 46, 73 (1964)
Chem. Abstr. 64,538 (1966)
- 34) J.J.Drysdale, H.B.Stevenson, W.H.Sharkey, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4908 (1959)
- 35) E.H.R.Jones, G.Eglinton, G.H.Mansfield, M.C.Whiting, J. Chem. Soc. 3197 (1954)
- 36) R.N.Hazeldine, K.Leedham, B.R.Steele, J. Chem. Soc. 2040 (1954)

1963 wurde über die Umsetzung eines Phosphorans(XXV) mit mit einem Acyl-allen(XXVI) zum Pyranderivat(XXIX) berichtet³⁷⁾:

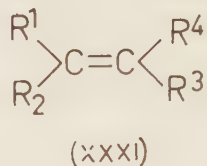
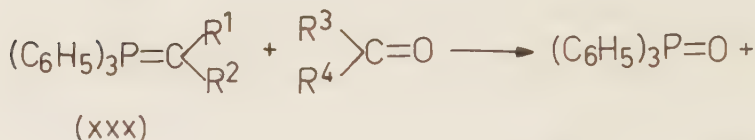


Aus dem Acyl-phosphinalkylen(XXV) und dem Acyl-allen(XXVI) bildet sich zunächst das Michaeladditionsprodukt(XXVII). Es geht unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid in das Acetylderivat(XXVIII) über, aus dem durch Ringschluß das Pyran(XXIX) entsteht.

37) H.Strzelecka, M.Simalty-Siemiatycki, C.Prévost, Compt. Rend. 257, 926 (1963)

1.7. Wittig-Reaktion

Bei der Umsetzung eines genügend reaktiven Phosphinalkylens(XXX) mit einem Aldehyd oder Keton bildet sich unter Abspaltung von Phosphinoxid an der Stelle des Carbonylsauerstoffs eine olefinische Doppelbindung(XXXI) aus³⁸⁾:



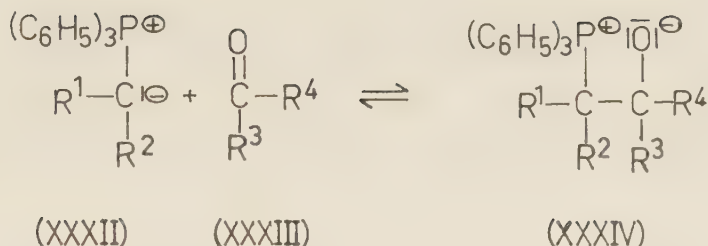
Wegen der milden Reaktionsbedingungen und des strukturspezifischen Verlaufs hat die Carbonylolefinierung nach Wittig weite Verbreitung erlangt. Zusammenfassende Übersichten finden sich bei U.Schöllkopf³⁹⁾, S.Trippett⁴⁰⁾ und A. Maercker⁴¹⁾. Der Mechanismus der Wittig-Reaktion läßt sich folgendermaßen deuten:

38) G.Wittig, G.Geisler, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953)

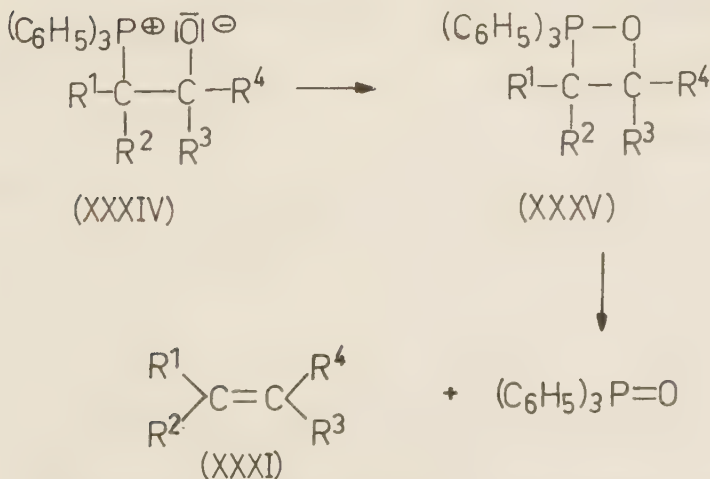
39) U.Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959)

40) S.Trippett, Quart. Reviews 17, 406 (1963)

41) A.Maercker, Org. Reactions 14, 270 (1965)



Die Umsetzung beginnt mit einem nukleophilen Angriff des Phosphorans(XXXII) auf die polarisierte Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung der Carbonylkomponente(XXXIII). In einem reversiblen Reaktionsschritt⁴²⁻⁴⁴) bildet sich die Betain-Zwischenstufe(XXXIV), die im weiteren Verlauf über den Vierring-Übergangszustand(XXXV) in das Olefin (XXXI) und Triphenylphosphinoxid zerfällt:

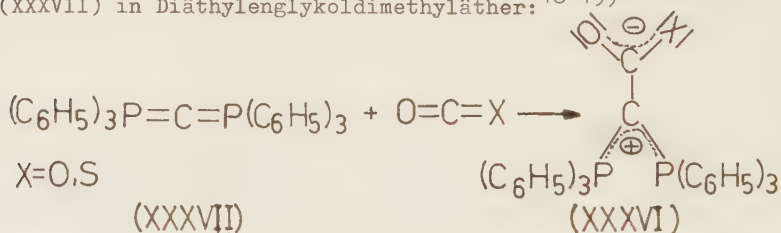


42) M.E.Jones, S.Trippett, J.Chem. Soc 1090, (1966)

Da der Angriff des Ylids(XXXII) auf die planare Carbonylgruppe von zwei Seiten aus erfolgen kann, erhält man zwei diastereomere Betaine. Bei deren Zerfall bildet sich dann ein eis-trans-Isomerengemisch des Olefins. Durch geeignete Reaktionsbedingungen läßt sich die Wittig-Reaktion sterisch beeinflussen⁴⁵⁾.

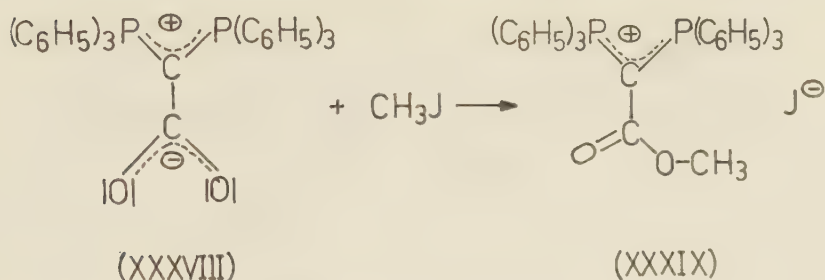
1.8. Reaktionen von Alkyliden-triphenylphosphanen mit Kohlendioxid und Kohlenoxisulfid

Im Jahre 1966 berichteten C.N.Matthews et al. über die Bildung mesomeriestabilisierter Phosponiumbetaine(XXXVI) beim Einleiten von Kohlendioxid oder Kohlenoxisulfid in eine salzfreie Lösungen von Hexaphenylcarbodiphosphan(XXXVII) in Diäthylenglykoldimethyläther:⁴⁶⁻⁴⁹⁾

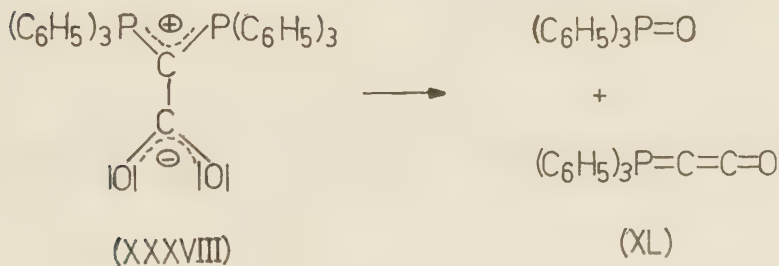


-
- 43) H.J.Bestmann, Th.Denzel, Tetrahedron Letters 3591 (1966)
 44) M.Schlosser, Angew. Chem. 76, 683 (1964)
 45) L.D.Bergelson, M.M.Schemjakin, Angew. Chem. 76, 113 (1964)
 46) C.N.Matthews, J.S.Driscoll, G.H.Birum, Chem. Comm. 20, 736 (1966)
 47) G.H.Birum, C.N.Matthews, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3842 (1968)
 48) C.N.Matthews, G.H.Birum, Tetrahedron Letters 5707 (1966)
 49) C.N.Matthews, G.H.Birum, Accounts of Chemical Research Vol. 2, No. 12, published by Amer. Chem. Soc. 1966

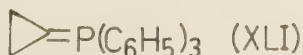
Das Kohlendioxid-Additionsprodukt(XXXVIII) läßt sich mit Methyljodid leicht zum Estersalz(XXXIX) alkylieren:

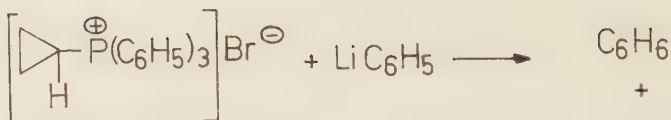


Beim Erwärmen in Diäthylenglykoldimethyläther liefert das Betain(XXXVIII) gleiche Mengen Phosphinoxid und Triphenylphosphoranylidenketen(XL):

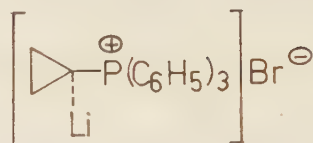


Wird Cyclopropyliden-triphenylphosphoran(XLI) nach der Lithiumphenyl-Methode aus dem Salz(XLII) dargestellt, so liegt es wahrscheinlich als metallorganische Verbindung(XLIII) vor^{49a)}:



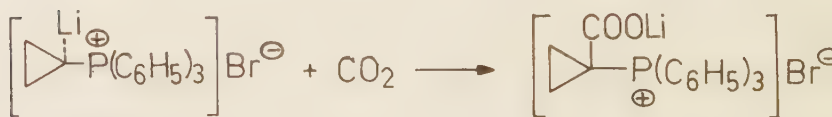


(XLII)



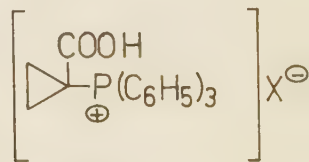
(XLIII)

Leitet man in eine derartige Ylidlösung einen schwachen Kohlendioxidstrom ein, so fällt sofort ein dicker Niederschlag der Struktur(XLIV) aus^{49a)}. Beim Ansäuern mit Halogenwasserstoffsäuren geht der Feststoff(XLIV) vollständig in Lösung und aus der wässrigen Phase läßt sich kristallines Cyclopropyl-1-carboxy-1-triphenylphosphonium-halogenid(XLV) gewinnen:



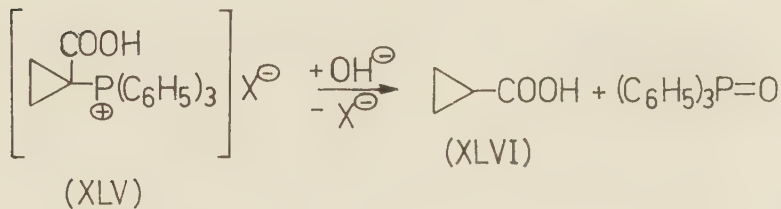
(XLIII)

(XLIV)



(XLV)

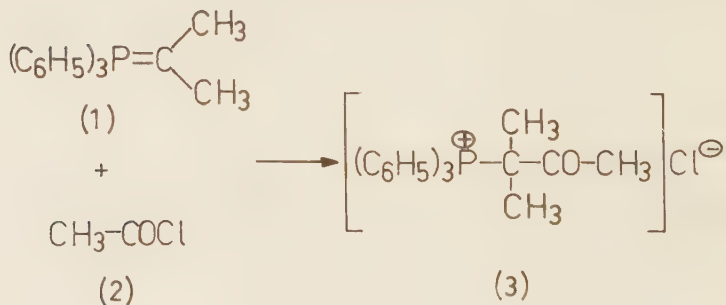
Durch alkalische Verseifung erhält man aus dem Phosphoniumsalz(XLV) in hoher Ausbeute Cyclopropancarbonsäure(XLVI):



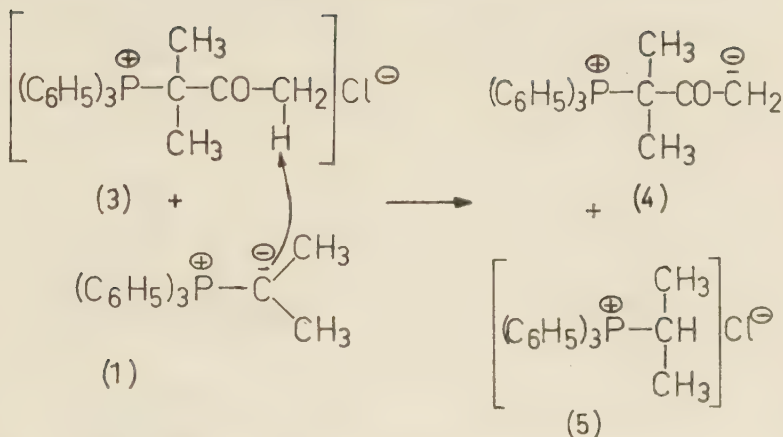
Eigene Arbeiten

2. Reaktion von Isopropyliden-triphenylphosphoran mit Acetylchlorid

Die Reaktion des Isopropyliden-triphenylphosphorans(1) mit Acetylchlorid(2) beginnt mit einem nukleophilen Angriff des Ylid-Carbanions auf die Carbonylgruppe des Säurechlorids. Es entsteht zuerst das Ketosalz(3), daß sich auch bei tiefen Temperaturen nicht isolieren läßt, da im Salz(3) die γ -Stellung durch die benachbarte Carbonylgruppe besonders aktiviert ist. Ein zweites Molekül des im Überschuß vorliegenden, stark basischen Ylids greift das Ketosalz(3) sofort unter Abspaltung von Chlorwasserstoff an(γ -Eliminierung).



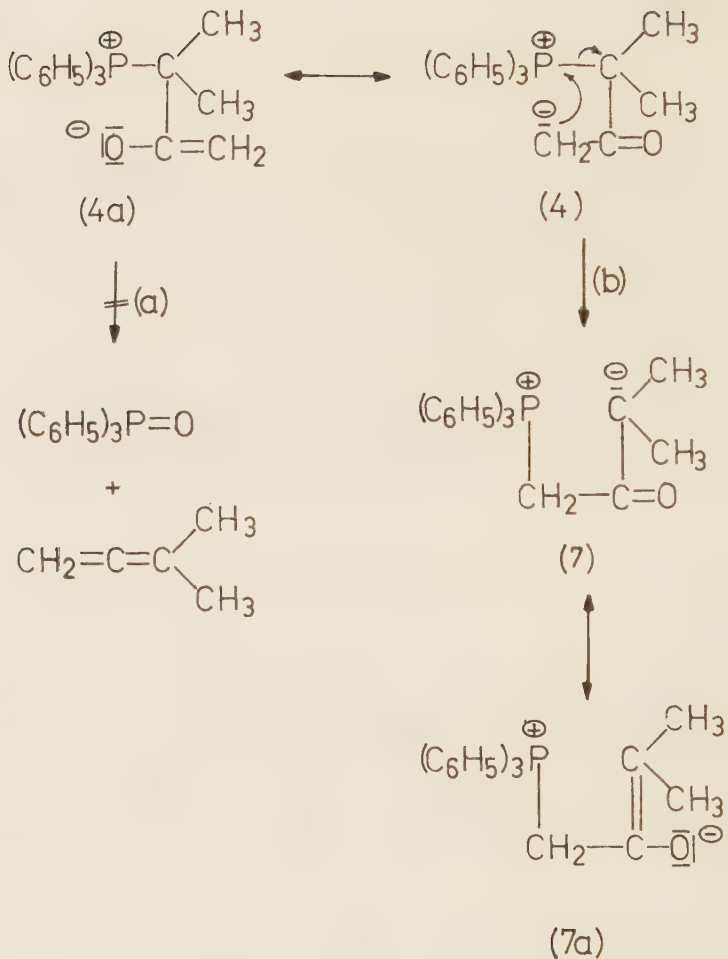
Dabei erhält man das Betain(4) und das Phosphoniumsalz(5) des Ausgangsylids(1):



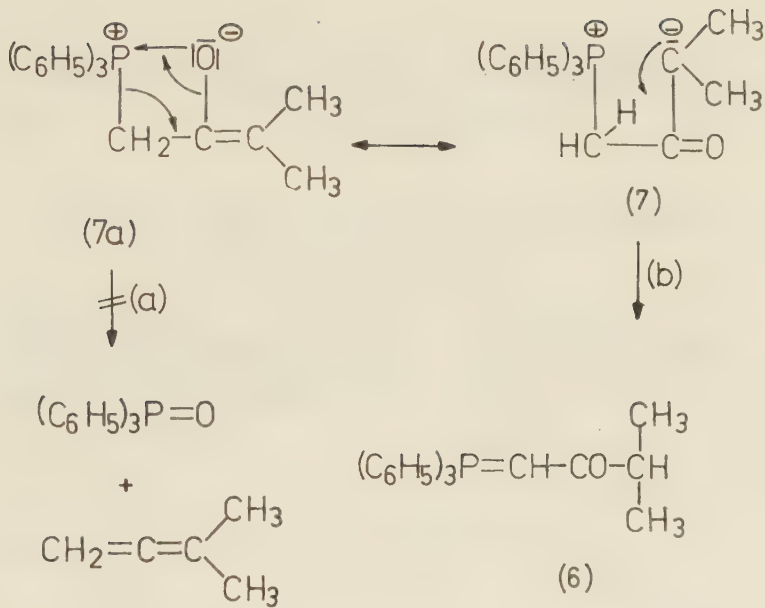
Betaine der Struktur(4) lassen sich nicht im festen Zustand isolieren. Sie sind sehr instabil und äußerst reaktionsfähig.

Durch den (+)I-Effekt der beiden Methylgruppen am α -Kohlenstoffatom des Betains(4) resultiert ein verminderter positiver Charakter des Phosphoratoms und eine Verstärkung der P-C-Bindung. Ein nukleophiler Angriff des Sauerstoffs in der mesomeren Betainform(4a) auf den Phosphor und das Aufbrechen der P-C-Bindung unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid nach Weg(a) ist darum erschwert.

Wie das Experiment beweist, lagert sich das Betain(4) beim Erwärmen in das stabile β -Ketoxyld(6) um. Die Bildung des Ylids(6) nach Weg(b) aus dem Betain(4) erfordert hier einen nukleophilen Angriff des Carbanions am positiven Phosphoratom. Nach dem Aufbrechen der P-C-Bindung entsteht als unmittelbares Folgeprodukt ein resonanzstabilisiertes Betain(7):



Das Betain(7) kann nun seinerseits auf zwei verschiedenen Wegen (a) und (b) weiterreagieren:



Gefunden wurde nur die Stabilisierung des Betains(7) nach Weg(b) durch intramolekulare Protonenwanderung zum resonanzstabilisierten 3,3-Dimethyl-acetyl-methylen-triphenyl-phosphoran(6).

In der Literatur sind ähnlich verlaufende Umlagerungen von Betainen bekannt⁵⁰⁻⁵⁴). Ein Beispiel⁵⁰) sei näher ausgeführt:

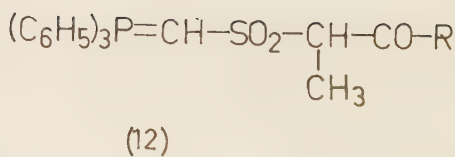
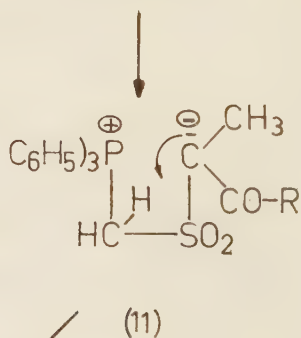
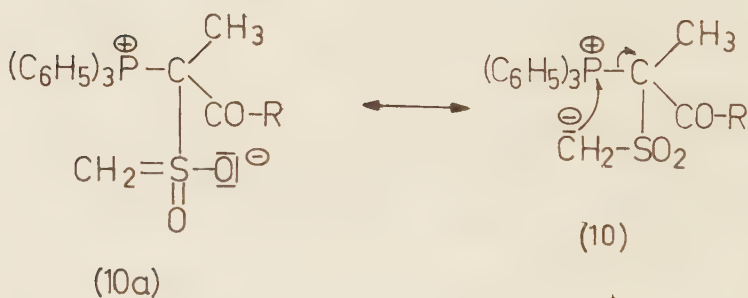
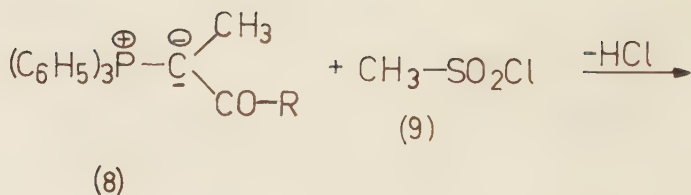
50) Y.Ito, M.Okano, R.Oda, Tetrahedron 23, 2137 (1967)

51) I.D.McClure, Tetrahedron Letters 2407 (1967)

52) H.J.Bestmann, O.Rothe, Angew. Chem. 76, 569 (1964)

53) J.B.Hendrickson, R.Rees, J.F.Templeton, J. Amer. Chem. Soc. 86, 107 (1964)

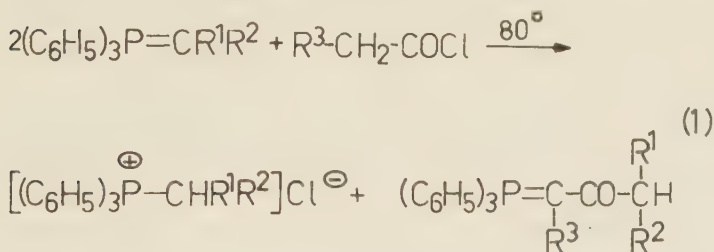
54) G.W.Brown, R.C.Cookson, J.D.R.Stevens, Tetrahedron Letters 1263 (1964)



Das Acyl-phosphinalkylen(8) reagiert mit Mesylchlorid(9) in Gegenwart von Triäthylamin zum Betain(10), das weiter zum betainartigen Zwischenprodukt(11) umlagert. Aus(10) entsteht durch intramolekulare Protonenwanderung das neue Ylid(12).

2.1. Reaktionen von sekundären Alkyliiden-triphenylphosphoranen mit höheren Säurechloriden

Um zu prüfen, ob sich die Reaktion von Isopropyliden-triphenylphosphoran mit Acetylchlorid auch auf andere Ylide und Säurechloride übertragen läßt, wurden die Reste R^1 , R^2 und R^3 der Komponenten in der Reaktionsgleichung(1) variiert:

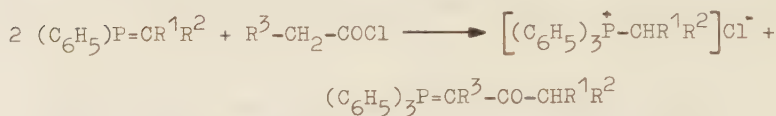


Die experimentellen Befunde sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

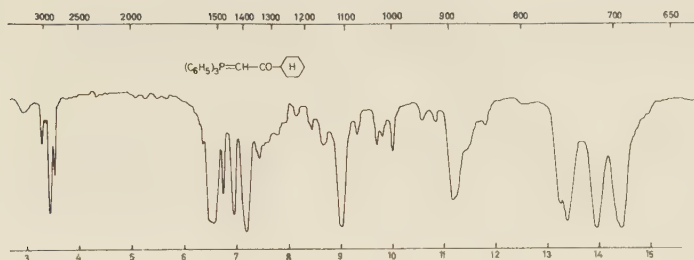
Die Strukturen der aufgeführten Verbindungen sind durch Analyse, IR- und NMR-Spektren gesichert. Als Beispiele seien das IR-Spektrum des 3-Cyclohexyl-acetyl-methylen-triphenylphosphorans und die NMR-Spektren von 3.3-Dimethyl-acetyl-methylen-triphenylphosphoran und 3.3-Dimethyl-acetonyl-1-triphenylphosphoniumbromid angeführt.

Charakteristisch für IR-Spektren von β -Ketoilyden ist die ungewöhnlich niedrige CO-Schwingungsfrequenz von 1520 cm^{-1} . Sie wird als Beweis für das Vorliegen der

Tabelle 1: Ergebnisse der Umsetzungen von sekundären Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Säurechloriden zu β -Ketoaliden nach der allgemeinen Gleichung:

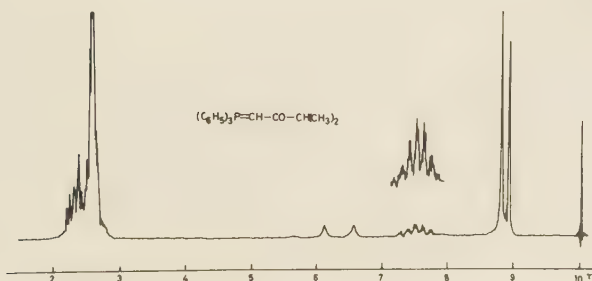
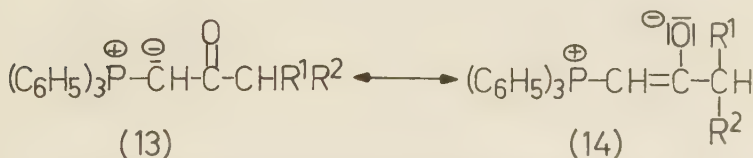


R^1	R^2	R^3	Umlagerungsprodukte	Ausbeute
CH_3	CH_3	H	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	59%
CH_3	CH_3-CH_2	H	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}$	53%
$-(\text{CH}_2)_5-$		H	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_2}{\overset{\text{CH}_2-\text{CH}_2}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$	7%
CH_3	CH_3	CH_3	$\text{Ph}_3\text{P}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	--
CH_3	CH_3	CH_3-CH_2	$\text{Ph}_3\text{P}=\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	--
CH_3	CH_3-CH_2	CH_3	$\text{Ph}_3\text{P}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{CH}}}$	--
CH_3	CH_3	$\text{Ph}-\text{CH}_2$	$\text{Ph}_3\text{P}=\underset{\text{CH}_2-\text{Ph}}{\text{C}}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	--
CH_3	CH_3	$\text{CH}_3-\text{O}-$	$\text{Ph}_3\text{P}=\underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	--



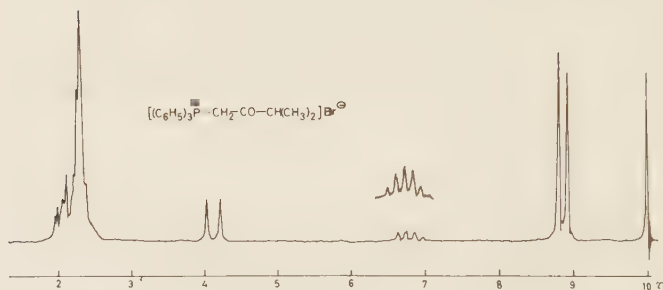
IR-Spektrum des 3-Cyclohexyl-acetyl-methylen-triphenyl-phosphorans

Ylide(13) in der 1.4-dipolaren Form(14) gewertet, in der der Doppelbindungscharakter der CO-Bindung herabgesetzt ist⁵⁵⁾.



NMR-Spektrum des 3,3-Dimethyl-acetyl-methylen-triphenyl-phosphorans

Im NMR-Spektrum des 3.3-Dimethyl-acetyl-methylen-tri-phenylphosphorans erscheinen die aromatischen Protonen der Triphenylphosphingruppe als Multipllett bei 2,5 τ . Das Proton am zum Phosphor α -ständigem C-Atom wird durch den Phosphor zu einem Dublett mit der Kopplungskonstante von 27 Hz aufgespalten. Das Proton der Isopropylgruppe liefert ein Multipllett bei 7,5 τ und die sechs Protonen der beiden Methylgruppen treten als Dublett bei 8,85 τ auf.

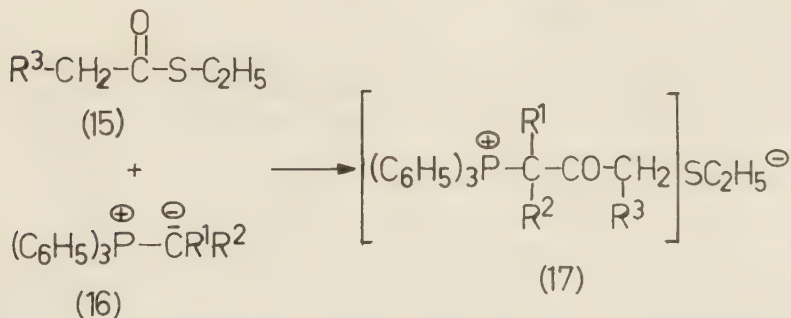


NMR-Spektrum des 3.3-Dimethyl-acetonyl-1-triphenylphosphoniumbromids

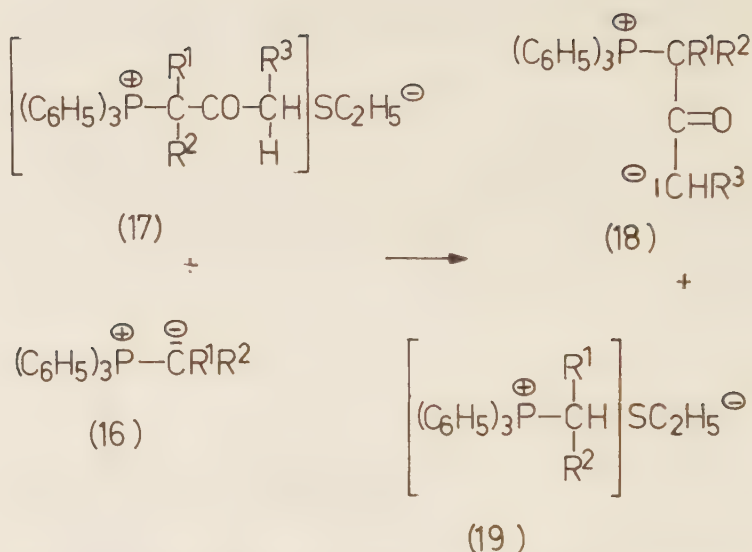
Im Phosphoniumsalzspektrum kommt das Signal der beiden Wasserstoffatome am α -Kohlenstoff bei wesentlich tieferem Feld(4,1 τ) als das Signal des Protons der Methingruppe des entsprechenden Ylids(6,3 τ). Im Ylid bewirkt die negative Ladung am C¹-Atom eine starke Abschirmung des Protons gegen das äußere Feld.

2.2. Reaktionen von sekundären Alkyliden-triphenylphos- phoranen mit Thiocarbonsäure-S-äthylestern zu β -Ke- toyliiden

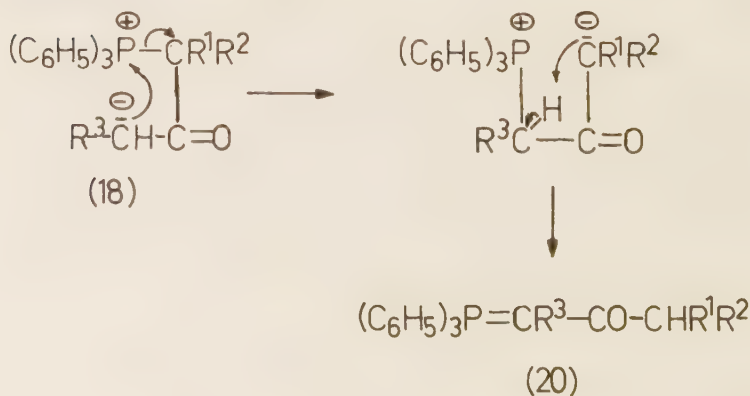
Da bei Acylierungsreaktionen Thiocarbonsäure-S-äthylester höhere Ausbeuten geben als die entsprechenden Säurechloride, wurde nun versucht, die unter Abschnitt 2. und 2.1. beschriebenen Umlagerungsreaktionen mit Thioleestern durchzuführen. Dabei ergibt sich folgender Reaktionsverlauf:



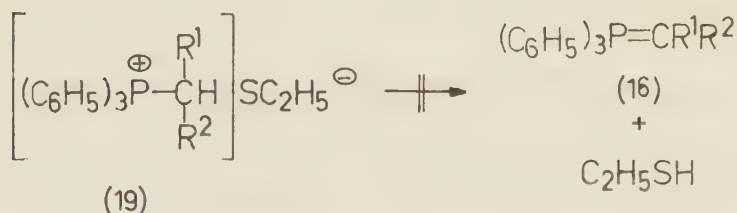
Die Umsetzung beginnt mit einem nukleophilen Angriff des Ylids(16) auf die CO-Gruppe des Thiolesters(15). Es entsteht das instabile Phosponiumäthylthiolat(17), in dem die beiden Wasserstoffatome am zum Phosphor δ -ständigen Kohlenstoffatom durch die benachbarte Carbonylgruppe aktiviert sind. Ein zweites Molekül des im Überschuß vorgelegten Ylids(16) greift das Mercaptid(17) darum sofort unter Abspaltung von Äthylmercaptan an, wobei eines der beiden aciden Protonen aus der δ -Stellung entfernt wird(δ -Eliminierung). Als Reaktionsprodukte bilden sich ein Betain(18) und das Phosponiumäthylthiolat(19):



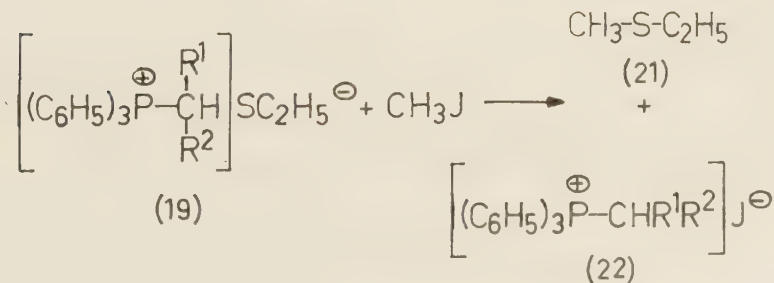
Das Betain(18) lagert sich unter den angewandten Reaktionsbedingungen auf die gleiche Art wie bei den Umsetzungen mit Säurechloriden in ein stabiles β -Ketoilyd(20) um:



Das Phosphoniumäthylthiolat(19) ist stabil und zerfällt auch bei tagelangem Erhitzen nicht mehr in Ausgangsyld(16) und Äthylmercaptan:



Der Grund für dieses abweichende Verhalten gegenüber Phosphonium-mercaptiden des Typs(XVII) ist in der größeren Basizität der 1.1-dialkylsubstituierten Phosphinalkylene im Gegensatz zu den Phosphoranen mit einem α -Wasserstoffatom zu suchen. Die Basizität des Mercaptidanions reicht im ersten Fall nicht aus, um das Proton am α -Kohlenstoffatom von Salz(19) beim Erhitzen abzutrennen. Das Mercaptid(19) fällt daher bei der Umsetzung als gelber, kristalliner Niederschlag an. Man filtriert das Phosphonium-mercaptid(19) vor dem weiteren Erhitzen ab und setzt es zur quantitativen Bestimmung mit Methyljodid um. Dabei entstehen der Methyl-äthyl-thioäther(21) und das Phosphoniumjodid(22):



Das Salz(22) kann leicht abfiltriert und bestimmt werden. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Umsetzungen mit Thiocarbonsäure-S-äthylestern nach der allgemeinen Gleichung:

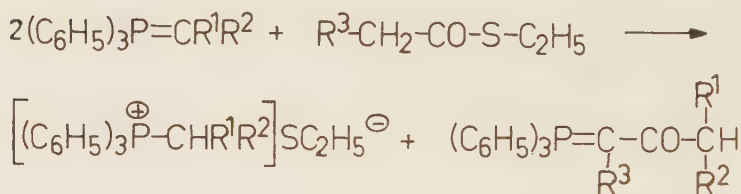


Tabelle 2:

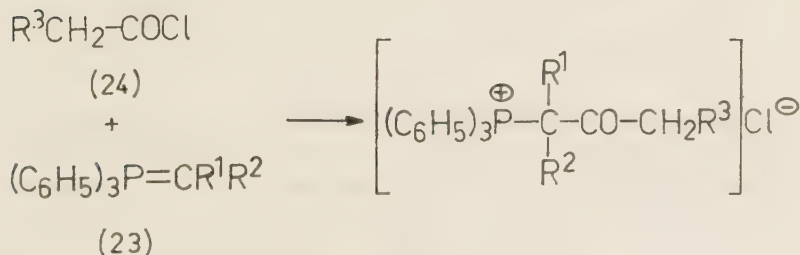
R ¹	R ²	R ³	Umlagerungsprodukte	Ausbeute
CH ₃	CH ₃	H	Ph ₃ P=CH-CO-CH(CH ₃) ₂	30%
	-(CH ₂) ₅ -	H	Ph ₃ P=CH-CO-C ₆ H ₁₁	4,5%
CH ₃	CH ₃	CH ₃	Ph ₃ P= _{CH₃} C-CO-CH(CH ₃) ₂	- -
CH ₃	CH ₃ -CH ₂	CH ₃	Ph ₃ P= _{CH₃} C-CO-CH _{CH₃} ^{CH₂-CH₃}	- -
CH ₃	CH ₃	Ph	Ph ₃ P= _{Ph} C-CO-CH(CH ₃) ₂	- -

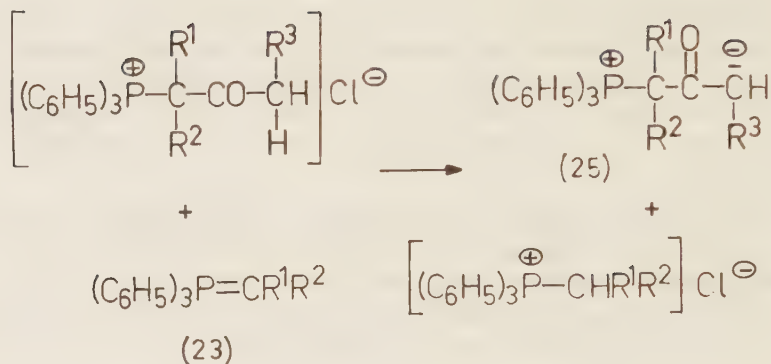
Wie ein Vergleich der Tabellen 1 und 2 zeigt, sind die Ausbeuten beim Einsatz der Thiolester in der Umlagerungsreaktion nur etwa halb so groß wie mit den entsprechenden Säurechloriden. Auch wenn Ylid und Thiolester anstatt im Verhältnis 1:1, im Verhältnis 2:1 umgesetzt werden, erhöhen sich die Ausbeuten nur um 10%.

Ein gemeinsames Merkmal beider Arten von Acylierungen ist das Versagen der Umlagerungsreaktion bei Verwendung der höheren Homologen von Acetylchlorid und Thioessigsäure-S-äthylester, d.h. wenn im Acylierungsmittel $R-CH_2-COX$ ($X=Cl, S-C_2H_5$) $R \neq H$ ist. Die Gründe dafür werden später diskutiert.

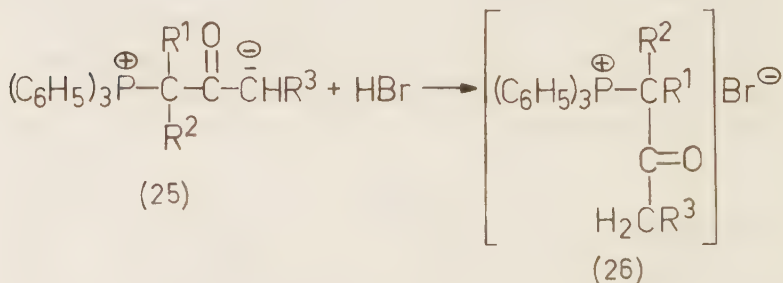
2.3 Reaktionen von sekundären Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Säurechloriden zu Betainen

Aus den Tabellen 1 und 2 geht hervor, daß die Umlagerungsreaktionen, je nach verwendeten Säurechloriden und Thioleestern, offensichtlich zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Deshalb wurde untersucht, ob die Reaktionen in allen Fällen über die instabilen Betain-Zwischenstufen verlaufen. Ylid(23) und Säurechlorid(24) wurden darum bei 0° umgesetzt und eventuell gebildete, instabile Betaine(25) sofort nach der Zugabe des Säurechlorids mit Bromwasserstoffsäure als Salze(26) abgefangen:

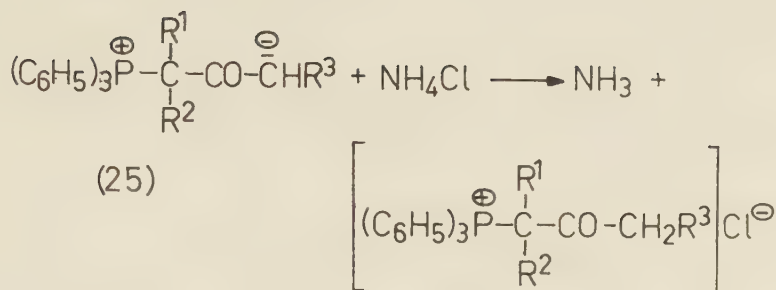




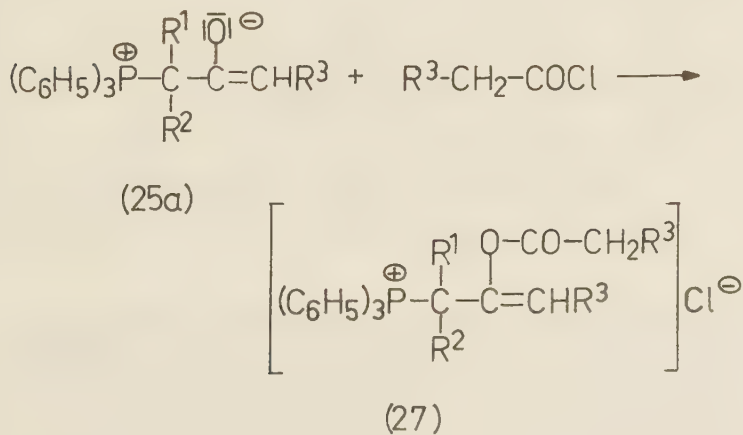
Versuche zeigten, daß die Reaktion nach dem gleichen, unter 2. beschriebenen Mechanismus bis zum Betain(25) verläuft, das sich jedoch nicht aus der Reaktionsmischung isolieren läßt. Mit Bromwasserstoffsäure erhält man aus dem Betain(25) das stabile Salz(26), das mit Kaliumjodidlösung auch in das entsprechende Phosphoniumjodid überführt werden kann:



Es konnte weiter gezeigt werden, daß man neben verdünnten Halogenwasserstoffsäuren auch trockenes Ammoniumchlorid zur Überführung der Betaine(25) in die stabilen Salze verwenden kann. Das freigesetzte Ammoniak läßt sich leicht nachweisen:

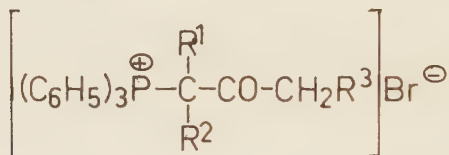


Bei der Darstellung der Betaine(25) muß ein Überschuß an Säurechlorid auf jeden Fall vermieden werden. Andernfalls reagiert das überschüssige Säurechlorid mit dem Betain aus der mesomeren Form(25a) unter O-Acylierung¹⁾ zum Salz(27), das als flockiger Niederschlag ausfällt:



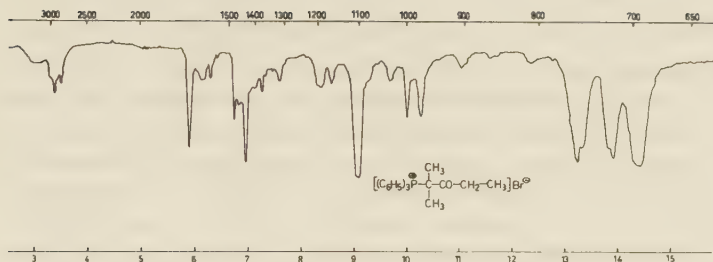
Die durchgeführten Beispiele sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

Tabelle 3: Mit Bromwasserstoffsäure abgefangene Betaine der allgemeinen Struktur:



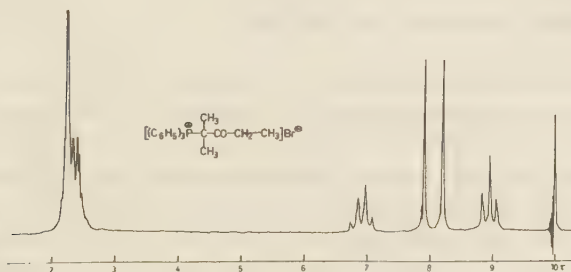
R ¹	R ²	R ³	Reaktionsprodukte	Smp.
CH ₃	CH ₃	H	$\left[\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CO} - \text{CH}_3 \right] \text{Br}^{\ominus}$	220°
CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\left[\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \right] \text{Br}^{\ominus}$	211°
CH ₃	CH ₃ -CH ₂	H	$\left[\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CO} - \text{CH}_3 \right] \text{Br}^{\ominus}$	210°
CH ₃	CH ₃	CH ₃ -CH ₂	$\left[\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \right] \text{Br}^{\ominus}$	192°

Die obigen Phosphoniumsalze kristallisieren gut und lassen sich leicht rein darstellen. Die Strukturen sind durch die Analysen, sowie durch IR- und NMR-Spektren bewiesen. Als Beispiele werden kurz das IR- und das NMR-Spektrum des 1-Propionyl-isopropyl-triphenylphosphoniumbromids diskutiert.



IR-Spektrum des 1-Propionyl-isopropyl-triphenylphosphoniumbromids

Das IR-Spektrum des 1-Propionyl-isopropyl-triphenylphosphoniumbromids zeigt eine charakteristische CO-Bande bei 1700 cm^{-1} und P-C-Schwingungen bei 1440 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} .

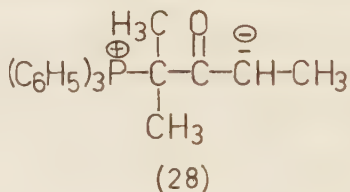


NMR-Spektrum des 1-Propionyl-isopropyl-triphenylphosphoniumbromids

Im NMR-Spektrum des 1-Propionyl-isopropyl-triphenylphosphoniumbromids findet man für die aromatischen Protonen der Triphenylphosphingruppe ein Multiplett bei 2,3 τ . Das Quartett bei 6,9 τ entspricht den Methylenprotonen, die durch die benachbarte Carbonylgruppe nach tieferem Feld

verschoben werden. Bei 8,05 τ erscheint das Dublett der sechs Methylprotonen durch den Phosphor mit 18 Hz aufgespalten. Die endständige CH₃-Gruppe kommt als Triplet bei 8,95 τ .

Aus den oben beschriebenen Salzen lassen sich mit Basen die entsprechenden Betaine nicht mehr zurückgewinnen. Setzt man 1-Propionyl-isopropyl-triphenylphosphoniumbromid in siedendem Tetrahydrofuran mit der äquimolaren Menge Natriummethylat um, so findet man bei der Aufarbeitung als feste Reaktionsprodukte nur größere Mengen von Triphenylphosphinoxid. Das Vorhandensein des Oxids weist darauf hin, daß sich aus dem Salz das Betain(28) zwar zurückgebildet hat, aber unter den Reaktionsbedingungen wieder zerfallen ist.



2.4 Zusammenfassende Betrachtung

Aus den bisherigen experimentellen Befunden lassen sich die Grenzen der Umlagerungsreaktion festlegen. In allen Fällen konnte die primäre Bildung eines Betains nachgewiesen werden. Aber nur Betaine aus Umsetzungen von Yliden mit Acetylchlorid oder Thioessigsäure-S-äthylester gehen die Umlagerung zu stabilen β -Keto yliden ein. Dabei sinken mit zunehmender Nukleophilität der Phosphorane die Ausbeuten an Keto yliden. Bei den Umsetzungen mit anderen Säurechloriden und Thioestern lassen sich, trotz zahlreicher Variationen der Versuchsbedingungen, nur Spuren der erhofften Umlagerungsprodukte isolieren. Stets aber findet man bei der Aufarbeitung

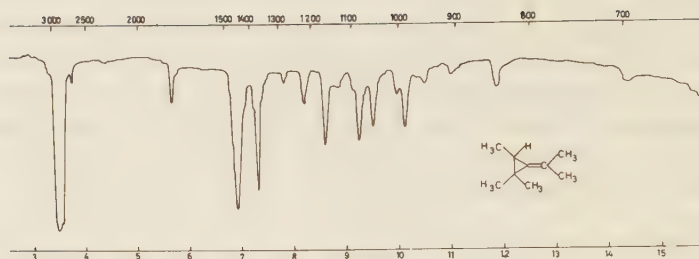
der Ansätze größere Mengen an Triphenylphosphinoxid und Triphenylphosphin. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die Umsetzungen der Ylide mit den homologen Säurechloriden und Thiolethern von der Betainzwischenstufe ab nach einem anderen Mechanismus ablaufen. Aus diesem Grunde wurde die Reaktion des Isopropyliden-triphenylphosphorans mit Propionsäurechlorid besonders eingehend untersucht.

2.5 Umsetzung von Isopropyliden-triphenylphosphoran mit Propionsäurechlorid

Da sich neben Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid bei der Umsetzung mit Propionsäurechlorid keine weiteren festen Reaktionsprodukte gewinnen ließen, wurde die Aufarbeitung eines Ansatzes so verfeinert, daß leichtflüchtige Produkte erfaßt werden konnten. Die Reaktion von Isopropyliden-triphenylphosphoran mit Propionsäurechlorid wurde aus diesem Grunde in hochsiedendem Diäthylenglykoldimethyläther bei 80° durchgeführt. Nach Beendigung der Umsetzung destillierte man durch Anlegen eines Vakuums über einen Rückflußkühler etwa 3 ml Flüssigkeit aus dem Reaktionsgemisch ab. Aufgrund des Gaschromatogramms lag ein Gemisch aus Diäthylenglykoldimethyläther und einer unbekannten Flüssigkeit vor. Nach der präparativen gaschromatographischen Trennung konnte man 0,8 g einer neuen Verbindung erhalten.

Die neue Verbindung zeigte folgende spektroskopische Daten:

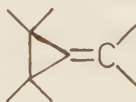
Im IR-Spektrum erscheinen oberhalb von 3000 cm^{-1} keine Absorptionen. Bei 2900 cm^{-1} überlagern sich zwei starke Banden, die C-H-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Sehr ausgeprägt erscheint bei 1760 cm^{-1} eine für exocyclische C=C-Doppelbindungen am Dreiring charakteri-



IR-Spektrum

stische Bande^{56,57}). Zwei Banden bei 1440 cm^{-1} und 1385 cm^{-1} entsprechen C-H-Deformationsschwingungen und symmetrischen Deformationsschwingungen von CH_3 -Gruppen. Die Anwesenheit eines Dreirings wird auch durch die charakteristische Ringdeformationsschwingung bei 1050 cm^{-1} bestätigt (die Verschiebung der Schwingung aus der Normallage von 1020 cm^{-1} kann auf induktive Effekte von Substituenten zurückgeführt werden^{58,59}).

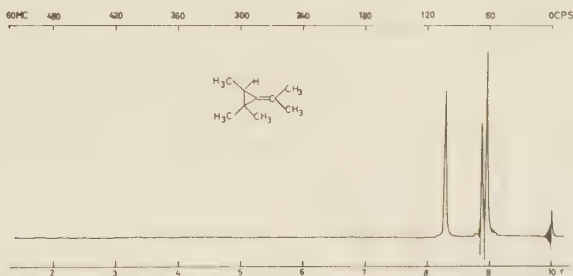
Damit konnte aufgrund des IR-Spektrums bereits folgende, allgemeine Struktur(29) aufgestellt werden:



(29)

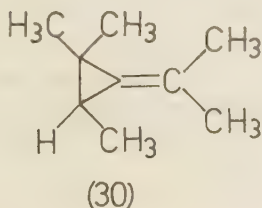
-
- 56) H.D.Hartzler, J. Amer. Chem. Soc. 86, 526 (1964)
 57) R.F.Bleiholder, H.Schechter, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5032 (1964)
 58) G.Herzberg: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. D.V.Nostrand N.Y. 1945
 59) G.Gassmann, F.Zalar, J. Org. Chem. 31, 166 (1966)

Ergänzende Informationen über die Struktur lieferte das NMR-Spektrum. Es zeigt zwei Signalgruppen, ein Singulett und ein Dublett, deren Protonen aufgrund der Integration zueinander im relativen Verhältnis von 3:5 stehen. Das Singulett bei 8,2 τ liegt genau im Absorptionsbereich von Methylprotonen an einer C=C-Doppelbindung. Offenbar handelt es sich dabei um zwei geminale CH₃-Gruppen. Das Dublett bei 8,9 τ läßt sich einer Methylgruppe zuordnen. Der bei höherem Feld liegende Peak des Dubletts wird offensichtlich von einem Singulett von sechs Methylprotonen überlagert. Das Dreiringproton wird wahrscheinlich von dem Methylsignal bei 8,9 τ verdeckt.



NMR-Spektrum

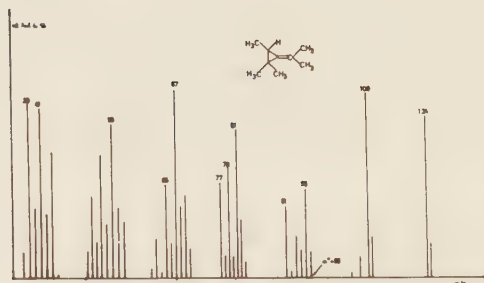
Unter Berücksichtigung der aus IR- und NMR-Spektren gewonnenen Daten konnte nun für die neue Verbindung folgender Strukturvorschlag gemacht werden:



2.2.3-Trimethylisopropyliden-cyclopropan

IR- und NMR-Spektrum des 2.2.3-Trimethylisopropyliden-cyclopropans stimmen auch mit den Spektren einer ähnlichen, in der Literatur beschriebenen Verbindung überein^{56,57)}.

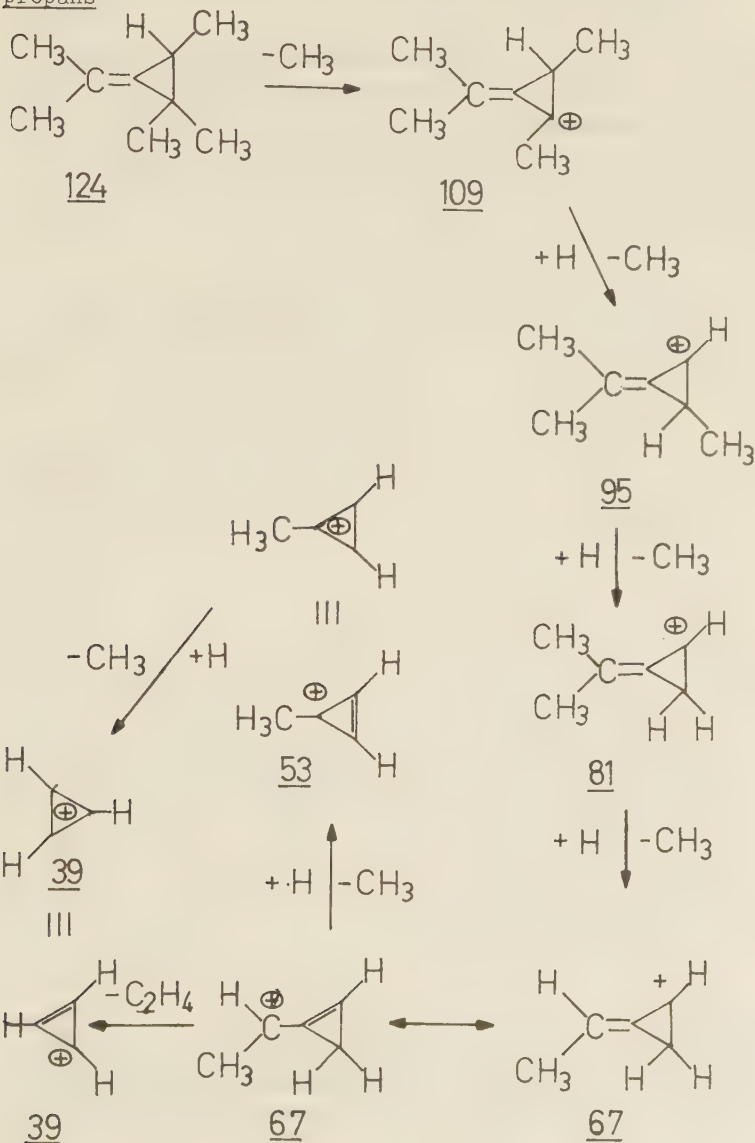
Den endgültigen Beweis für die Richtigkeit der Struktur des Cyclopropanderivates(30) lieferten die Elementaranalyse und vorallem das Massenspektrum.



Massenspektrum

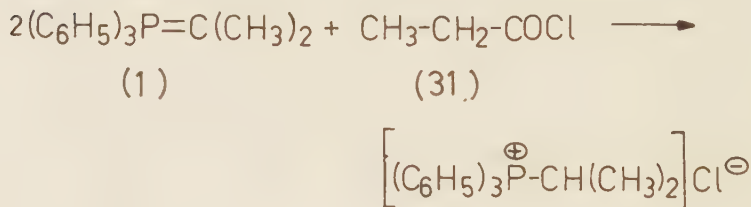
Charakteristisch für das Massenspektrum des 2.2.3-Tri-methylisopropyliden-cyclopropans sind die Peaks bei $M/e = 124$, $M/e = 53$ und $M/e = 39$. Der Peak bei 124 ME entspricht dem Molekulargewicht. Die beiden anderen stellen typische Bruchstücke von Dreiringverbindungen dar, nämlich das Methylcyclopropenylkation mit 53 ME und das Cyclopropenylkation mit 39 ME. Die Fragmentierung geht im Einzelnen aus der nachfolgenden Übersicht hervor.

Fragmentierung des 2.2.3-Trimethylisopropyliden-cyclopropane

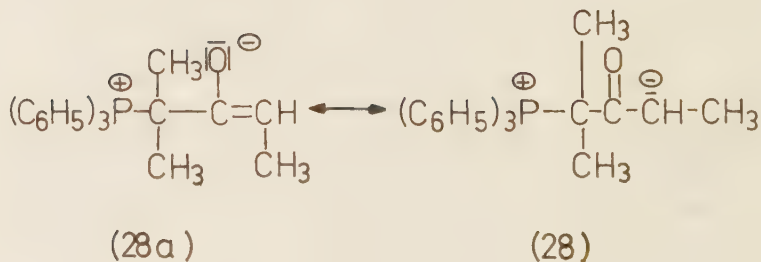


2.6. Entstehungsweise des 2.2.3-Trimethylisopropyliden-
cyclopropans

Als gemeinsame Zwischenstufen treten bei allen Umlagerungen, wie durch Abfangen mit Bromwasserstoffsäure unter 2.3. nachgewiesen wurde, instabile und äußerst reaktionsfähige Betaine auf. Aus Isopropyliden-triphenylphosphoran(1) und Propionsäurechlorid(31) entsteht das Betain(28):



+



Theoretisch könnte das Betain(28) dieselbe Umlagerungsreaktion wie das Betain aus Isopropyliden-triphenylphosphoran und Acetylchlorid eingehen. Baut man das Molekül des

Betain(28) jedoch als Modell auf, so wird deutlich, daß ein nukleophiler Angriff des Carbanions am C³-Atom der Form(28) auf den positiven Phosphor sterisch behindert ist(Abb. 3). Die sperrige Methylgruppe am C³-Atom müßte bei der Umlagerung einen der drei Phenylreste der Triphenylphosphin-Gruppierung weitgehend "abdrängen", damit das freie Elektronenpaar des Carbanions am Phosphor angreifen kann(Abb. 3)

Deshalb wird sich eher durch Drehung des $\text{CH}_3\text{-}\overset{\ominus}{\text{C}}\text{-CO}$ -Restes um 180° um die Einfachbindung zwischen C¹ und C² eine zur Betainform(28) rotamere Form(28b) ausbilden(Abb. 3). Die rotamere Betainform(28b) ist sterisch unbehindert und vorallem durch Brückenbindung des elektronegativen Sauerstoffs zum positiven Phosphoratom stabilisiert. Das Betain kann nun aus der begünstigten Form(28b) heraus auf zwei verschiedene Arten zerfallen.

Die erste Möglichkeit beruht auf der Bildung eines Vier-ring-Übergangszustandes (33) nach Weg(b), der nach bekanntem Vorbild in Triphenylphosphinoxid und Trimethylallen(34) zerfallen kann. Als weiterer Reaktionsweg läßt sich nach Weg(c) ein nukleophiler Angriff des Betaincarbanions auf das C¹-Atom diskutieren. Dabei entstehen Triphenylphosphin und 2.2.3-Trimethylcyclopropanon(35). Derartige methylsubstituierte Cyclopropanone sind bekannt⁶⁰⁻⁶² und werden als sehr reaktionsfähige, aber stabile und destillierbare Verbindungen beschrieben.

Der Zerfall des Betains(28b) nach Weg(c) läßt sich auch mit der Ringschlußreaktion der Betaine aus instabilen Phosphoranen und Verbindungen mit aktivierten C=C-Doppelbindungen vergleichen. In beiden Fällen greift ein resonanzstabilisiertes Carbanion das zum Phosphor α -ständige Kohlenstoffatom unter Eliminierung von Triphenylphosphin und Bildung eines Dreirings an. Als Beispiel sei das Be-

60) N.J.Turro, W.B.Hammond, P.A.Leermakers, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2774 (1965)

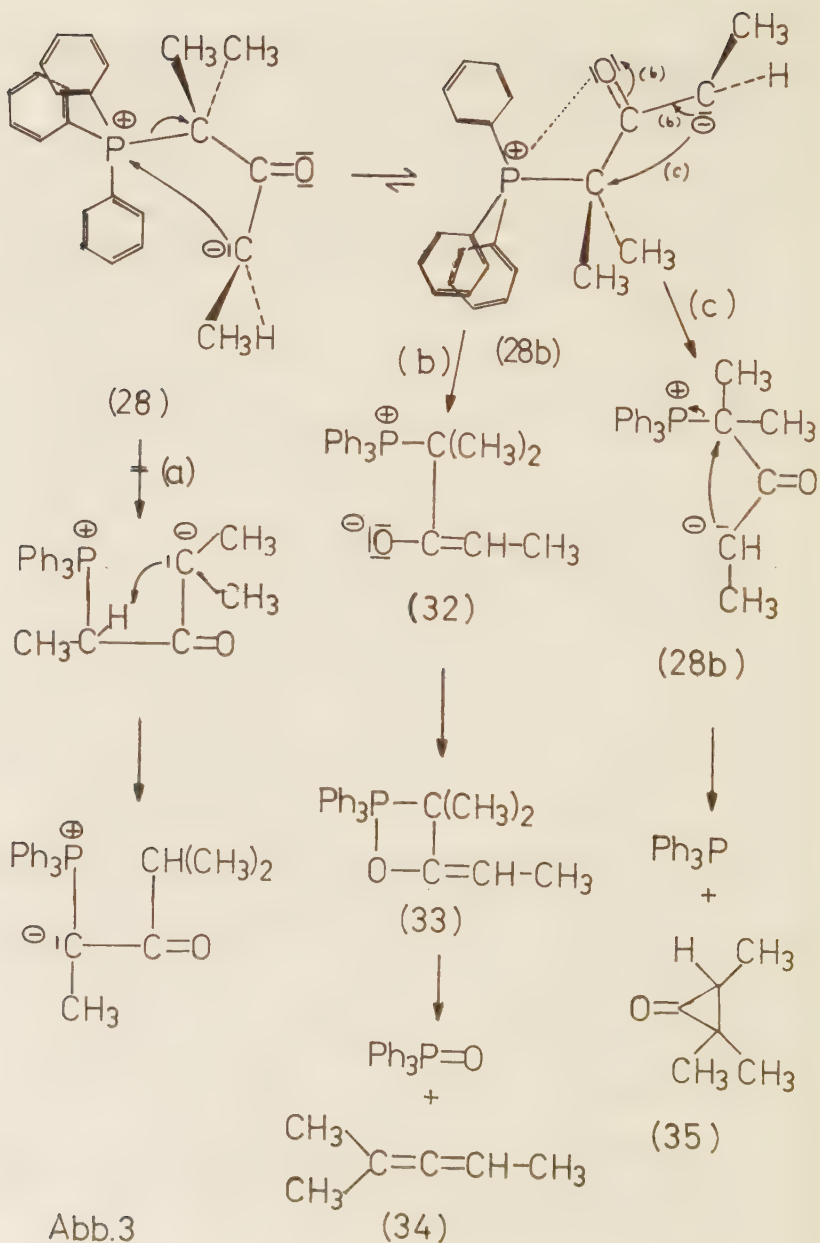
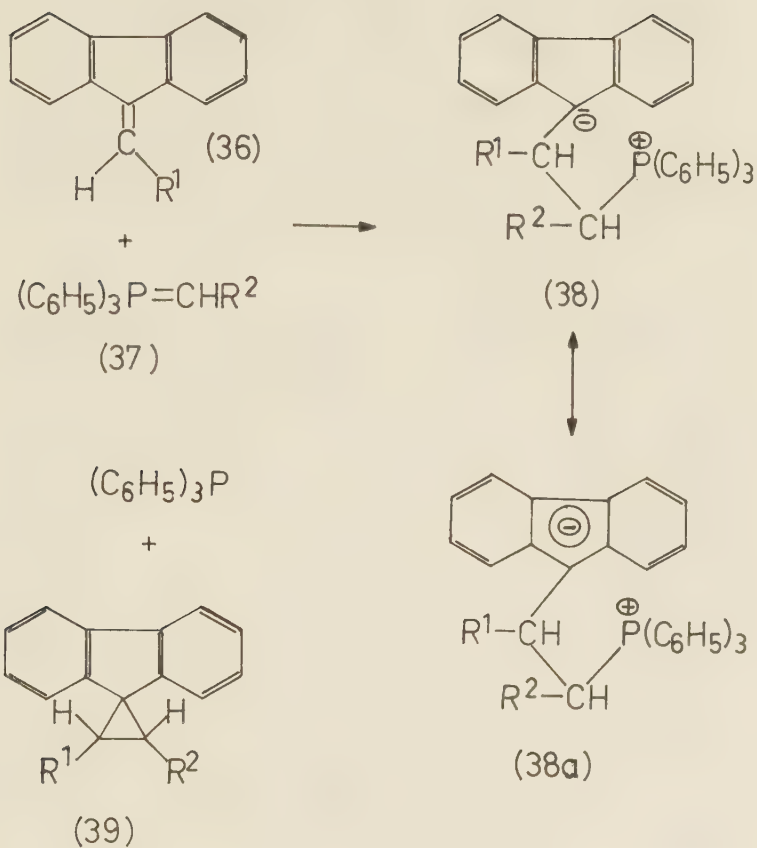


Abb.3

tain(38) angeführt²³⁾:



61) W.B.Hammond, N.J.Turro, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2880 (1966)

62) N.J.Turro, W.B.Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3672 (1966)

Das betainartige Zwischenprodukt(38) entsteht durch Anlage-
rung des Alkyliden-triphenylphosphorans(37) an die polari-
sierte C=C-Doppelbindung des Alkyliden-fluorens(36). Aus dem
resonanzstabilisierten Betain(38) bildet sich dann unter Ab-
spaltung von Triphenylphosphin die Spiroverbindung(39).

Sowohl das nach Weg(b) entstehende Trimethylallen als auch
das 2.2.3-Trimethylcyclopropanon aus dem Zerfall des Be-
tains(28b)(Abb. 3) nach Weg(c) könnten mit Isopropyliden-
triphenylphosphoran zum experimentell gefundenen 2.2.3-Tri-
methylisopropyliden-cyclopropan reagieren.

Bei der Reaktion mit Trimethylallen besteht für das Ylid
grundsätzlich die Möglichkeit eines nukleophilen Angriffs
auf jedes der drei C-Atome des Allen-Gerüsts. Die daraus
resultierenden Reaktionsprodukte sind in Abb. 4 zusammen-
gestellt. In allen Fällen bilden sich durch den Angriff des
Ylid-Carbanions Betaine(40a-c), die sich im weiteren Verlauf
unter Abspaltung von Triphenylphosphin und Ringschluß zu den
zwei isomeren Cyclopropanderivaten(41) und (30) stabilisieren
können(Abb. 4).

Der Angriff des Ylids(1) auf das Trimethylallen(34)(Abb. 4)
nach Weg(a) führt zum Cyclopropanderivat(41). Wird dagegen
das mittlere C-Atom des Allens angegriffen, so entstehen auf
Weg(b) die beiden mesomeren Betaine(40b1) und (40b2). Beim
nachfolgenden Zerfall bildet sich dann ein Gemisch der zwei
Cyclopropane(41) und (30). Da man bei der gaschromatographi-
schen Trennung nur das Isomere(30) findet, kann der Zerfall
nur über die dabei gegenüber (40b1) sterisch begünstigtere
Form(40b2) erfolgt sein.

Zum gleichen Endprodukt(30) führt der Abbau des Betains(40c)
(Abb. 4) aus dem Angriff des Ylidcarbanions auf das entstan-
dene, einfach methylosubstituierte C-Atom des Allens(34).

Zerfällt die rotamere Betainform(28b) unter Bildung des 2.2.3-
Trimethylcyclopropanons(35)(Abb. 3) über Weg(c), so kann

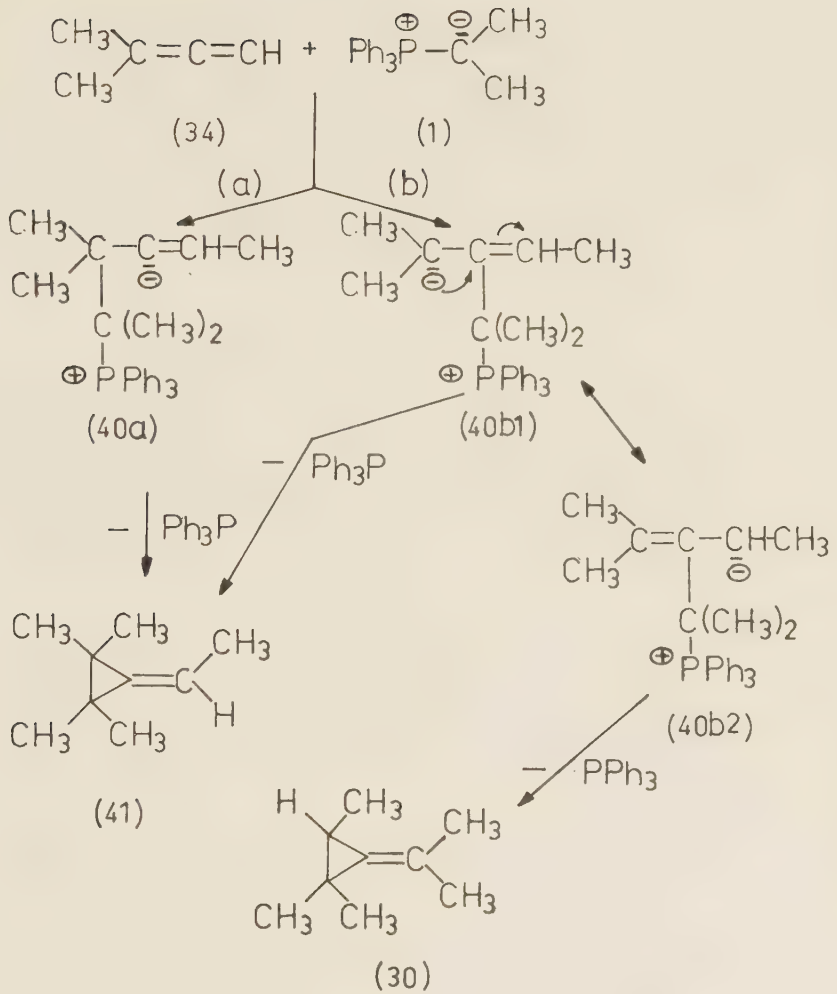
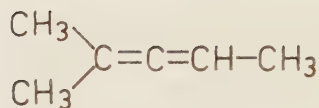


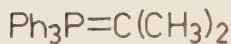
Abb. 4

überschüssiges Isopropyliden-triphenylphosphoran(1) leicht mit

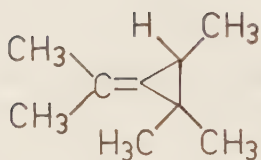


(34)

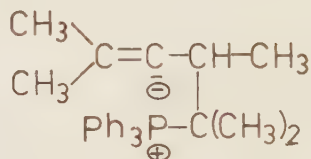
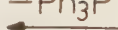
+



(1)



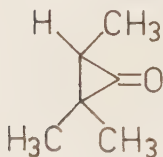
(30)



(40c)

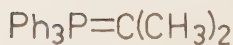
Abb.4(Forts.)

dem Cyclopropanonderivat(35) eine Wittig-Reaktion zum 2.2.3-Trimethylisopropyliden-cyclopropan eingehen:

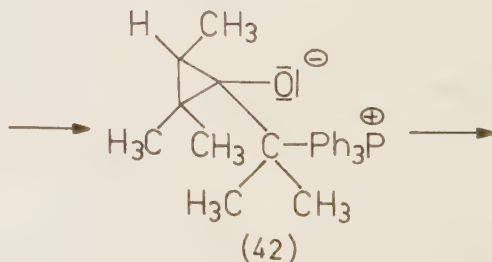


(35)

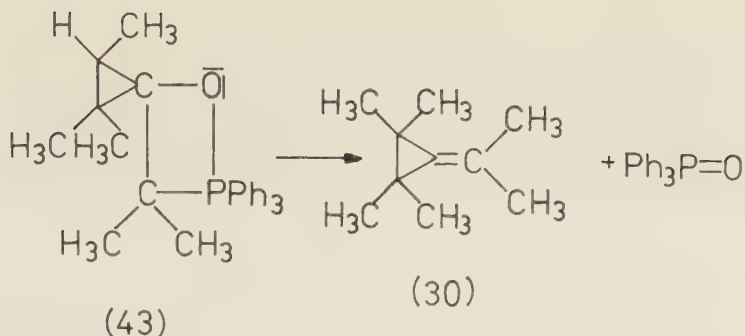
+



(1)

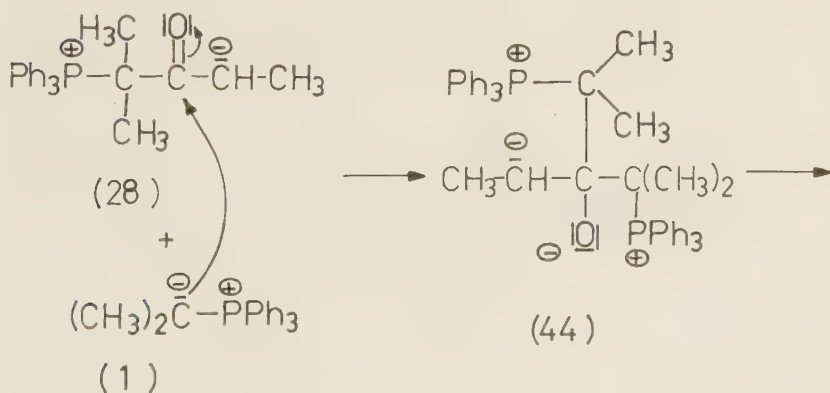


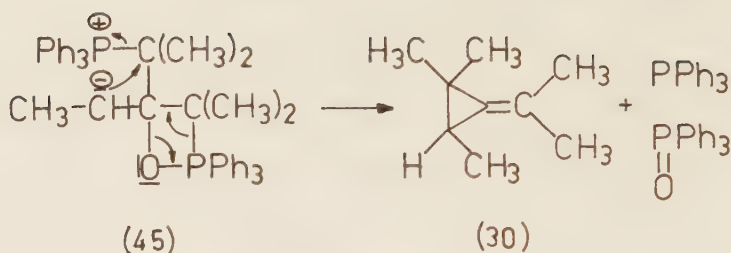
(42)



Das Ylid-Carbanion greift dabei die polarisierte C=O-Doppelbindung des Ketons(35) an und das resultierende, instabile Betain(42) zerfällt dann über den viergliedrigen Übergangszustand(43) in Triphenylphosphinoxid und 2.2.3-Trimethylisopropyliden-cyclopropan(30).

Als dritter Reaktionsweg zum isolierten 2.2.3-Trimethylisopropyliden-cyclopropan bietet sich ein nukleophiler Angriff des Phosphorans auf die polarisierte CO-Gruppierung des Betains(28) an:

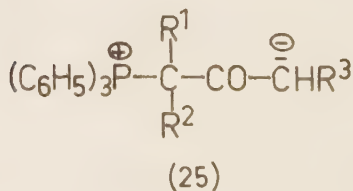




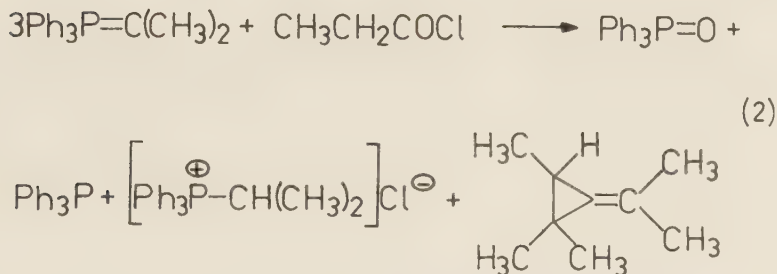
Zunächst entsteht das bis-Betain(44) das in die Zwischenstufe(45) übergeht und dann in 2.2.3-Trimethylisopropyliden-cyclopropan(30), Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid zerfällt.

2.7 Schlußbetrachtung

Mit Hilfe der Ergebnisse der Umsetzung von Isopropyliden-triphenylphosphoran mit Propionsäurechlorid läßt sich auch das Versagen der Umlagerungsreaktion mit den restlichen Säurechloriden der Tabelle 1 erklären. Alle Reste R^3 am Betaincarbanion(25) mit der gleichen oder größeren Raumerfüllung einer Methylgruppe verhindern den Primärschritt der Umlagerung. Der nukleophile Angriff des Carbanions auf den positiven Phosphor ist sterisch behindert und das



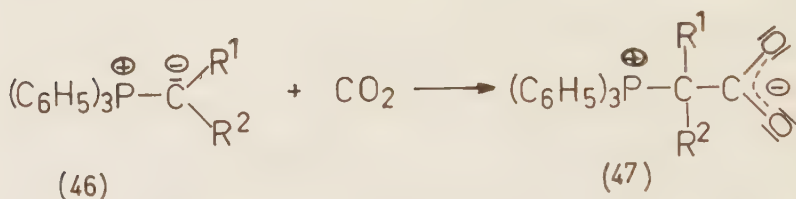
reaktive Betain geht deshalb eine der oben diskutierten Zerfallsreaktionen ein. Dabei steht der Reaktionsablauf über das Dreiringketon mit den experimentellen Beobachtungen am besten in Einklang. Im Experiment wurde, in Gegensatz zum wahrscheinlichen Reaktionsweg nach Gleichung(2), ein Mol Ylid zu wenig eingesetzt:



Trotzdem findet man bei der Aufarbeitung weder unverbrauchtes Trimethylallen noch 2.2.3-Trimethyl-cyclopropanon. Daraus folgt, daß der letzte Reaktionsschritt, der Angriff des Ylids auf die Allen-, die Cyclopropanon- oder die Betain-Zwischenstufe schnell abgelaufen sein muß. Diese Annahme trifft am ehesten auf die Wittig-Reaktion des 2.2.3-Trimethyl-cyclopropanons mit Isopropyliden-triphenylphosphoran zu als auf einen nukleophilen Angriff des Phosphorans auf das elektronenreiche π -Bindungssystem des Allens oder auf das resonanzstabilisierte Betain. Ein nukleophiler Angriff des Ylids auf die CO-Gruppe des Betains sollte hier wegen der Mesomerie des Carbanions erschwert sein.

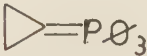
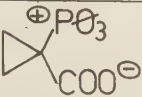
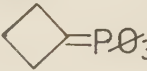
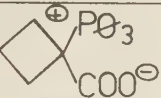
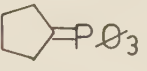
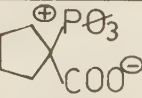
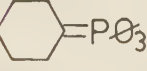
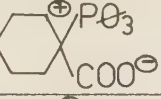
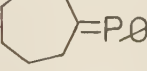
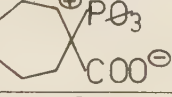
3. Umsetzungen von Alkylden-triphenylphosphoranen mit Kohlendioxid

Infolge ihrer polaren Grenzstruktur(I)(Abb.1) reagieren Phosphorane nukleophil. Dies zeigt sich auch in der Reaktion mit Kohlendioxid. Das Alkylden-triphenylphosphoran(46) greift dabei das Kohlendioxid nukleophil an unter Bildung des Betains(47):



Die Leichtigkeit mit der das Kohlendioxid angegriffen wird, ist dabei abhängig von der Carbanionenaktivität des Ylids. Aliphatische und cyclo-aliphatische Phosphinalkylene zeigen eine große Reaktionsbereitschaft, da hier das freie Elektronenpaar außer durch Ausbildung einer p_r-d_r-Doppelbindung keine weitere Delokalisierungsmöglichkeit besitzt und somit weitgehend "fixiert" ist. Im Gegensatz hierzu führen Substituenten mit π-Elektronensystemen am α-ständigen Kohlenstoffatom zu einer zusätzlichen Delokalisierung des freien Elektronenpaares, so daß die Carbanionenaktivität in diesen Fällen stark vermindert ist. Aus diesem Grunde bleiben salzfreie Lösungen von entsprechenden Yliden(Beispiele 10 und 11, Tab. 4) beim Einleiten von Kohlendioxid unverändert. Sollen auch solche Phosphinalkylene der Carboxylierungsreaktion zugänglich sein, so muß die Delokalisierung des freien Elektronenpaares herabgesetzt und damit die Carbanionenaktivität des Ylids gestärkt werden. Dies kann durch Verwendung von Lithiumphenyl bei der Herstellung der Phosphorane erreicht wer-

Tabelle 4: Carboxylierungsprodukte aus Umsetzungen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Kohlendioxid

Nr.	Phosphorane	Betaine	Ausb.
1			94%
2			91%
3			78%
4			93%
5			82%
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{P}\Theta_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}^+-\text{P}\Theta_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$	88%
7	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{P}\Theta_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}^+-\text{P}\Theta_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$	90%
8	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{P}\Theta_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagup \\ \text{C}^+-\text{P}\Theta_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$	70%
9	$\text{CH}_2=\text{P}\Theta_3$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}^+-\text{P}\Theta_3 \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$	66%

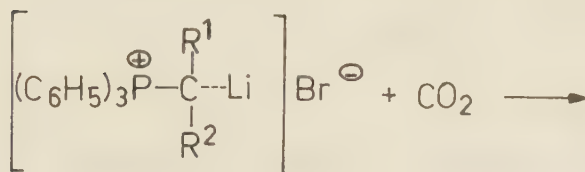
$\Theta = \text{C}_6\text{H}_5$

Tabelle 4:(Forts.) Carboxylierungsprodukte aus Umsetzungen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Kohlendioxid

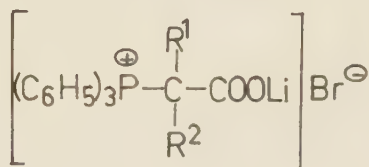
Nr.	Phosphorane	Betaine	Ausb.
10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=P}\text{O}_3$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{P}^+\text{O}_3 \\ \text{COO}^- \end{array}$	68%
11	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C=P}\text{O}_3$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{P}^+\text{O}_3 \\ \text{COO}^- \end{array}$	64%
12	$\text{CH}_3\text{CH=P}\text{O}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{P}^+\text{O}_3 \\ \text{COO}^- \end{array}$	87%
13	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH=P}\text{O}_3$	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{P}^+\text{O}_3 \\ \text{COO}^- \end{array}$	68%
14	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{CH=P}\text{O}_3$	$\begin{array}{c} \text{O-CH}_2 \\ \text{H} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{P}^+\text{O}_3 \\ \text{COO}^- \end{array}$	71%

Die Phosphorane Nr. 10 und 11 müssen nach der Lithium-phenyl-Methode dargestellt werden.

den. Das Ylid liegt dann nicht frei, sondern als "metallorganische Verbindung"(48) vor⁴⁴⁾. Das freie Elektronenpaar ist in der Kohlenstoff-Lithium-Bindung lokalisiert. Dadurch wird die nukleophile Reaktionsbereitschaft der Verbindung so weit erhöht, daß die Reaktion mit Kohlendioxid unter Bildung des Additionsproduktes(49) erfolgt:

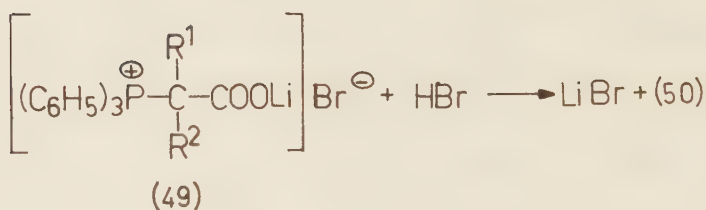
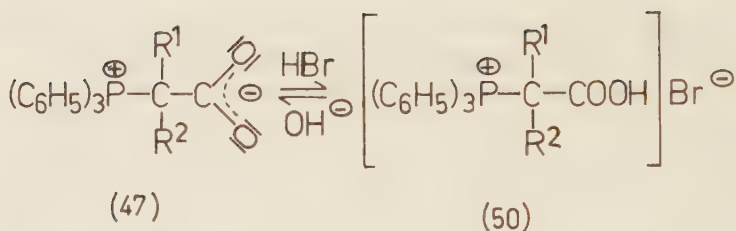


(48)



(49)

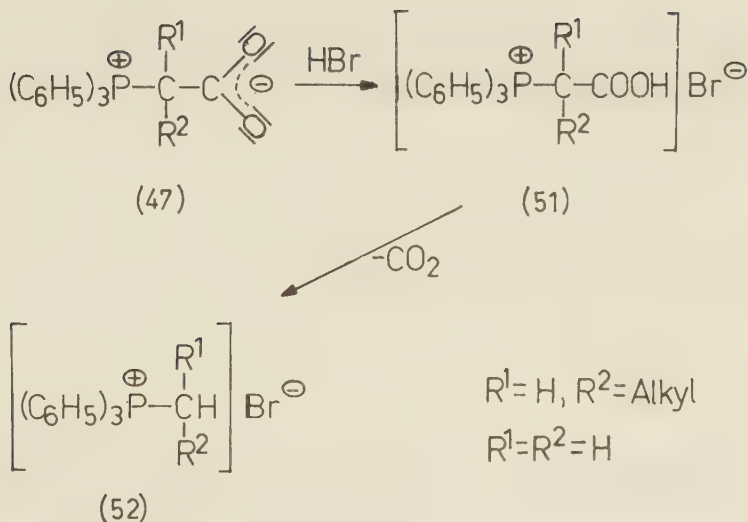
Die Betaine(47) und (49) können mit verdünnter Bromwasserstoffsäure in die Phosphoniumsalze(50) übergeführt werden, wenn R¹ und R² Alkylgruppen sind, also sekundäre Phosphorane in die Reaktion eingesetzt wurden :



R^1 u. $\text{R}^2 = \text{Alkyl}$

Diese Phosponiumsalsbildung ist reversibel und lässt sich mit Natriumbicarbonat umkehren, sodaß die Betaine(47) zurückgebildet werden.

Sind $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Alkyl}$ oder $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, so spalten die entstehenden Verbindungen(51) mit verdünnten Halogenwasserstoffsäuren spontan Kohlendioxid ab, wobei die Phosphoniumsalze(52) entstehen:



Werden die Phosphoniumsalze(51) auf anderem Wege hergestellt, so erweisen sie sich als überraschend stabil⁶³⁾. Mit Basen sind sie jedoch nicht mehr in die Betaine(47) überführbar. Ebenso mißlingt für R¹ oder R² =H unter normalen Reaktionsbedingungen die Überführung in die entsprechenden Phosphorane⁶⁴⁾. Dieser Befund steht im Einklang mit der Beobachtung, daß bei der Carboxylierung niemals eine Umylidierung auftrat⁶⁵⁾.

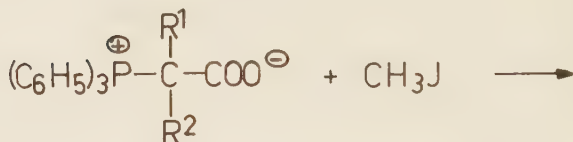
Die Umsetzung der Betaine(47) und (49) mit Methyljodid in

63) D.B.Denney, L.C.Smith, J. Org. Chem. 27, 3404 (1962)

64) H.S.Corey, I.R.D.McCormick, W.E.Swenson, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1884 (1964)

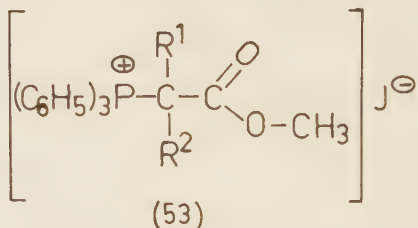
65) H.J.Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962)

Carbomethoxyverbindungen(53) scheitert in gleicher Weise, wenn $R^1=H$, $R^2=Alkyl$ oder $R^1=R^2=H$ sind, während bei R^1 und $R^2=Alkyl$ die Reaktion glatt verläuft:



(47)

R^1 u. $R^2=Alkyl$

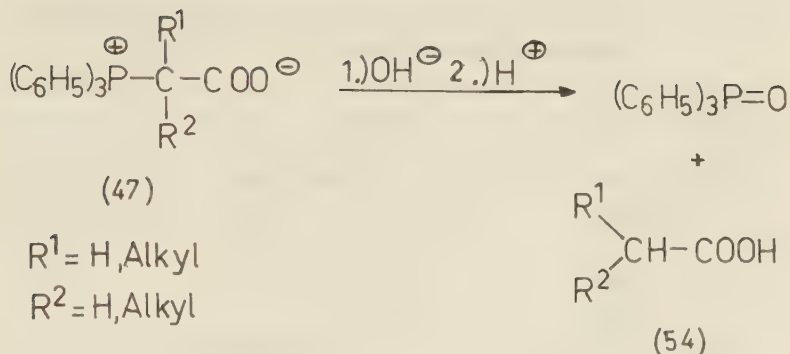


3.1. Alkalische Verseifung der Carboxylierungsprodukte

Durch die Verseifbarkeit der Betaine(47,49) sowie der mit Halogenwasserstoffsäuren umgesetzten Produkte(50) mit wässrigen Alkalien erlangt die Carboxylierungsreaktion präparative Bedeutung. Durch den Eintritt der Carboxylgruppe in das Phosphoranmolekül wird bei der Verseifung nicht mehr das Alkyldiphenylphosphinoxid erhalten, sondern Triphenylphosphinoxid und die entsprechende Carbonsäure(54)^{66,67)}:

66) J.Meisenheimer, J.Caspar, M.Hönig, W.Lauter, L.Lichtenstatt, W.Samuel, Liebigs Ann. Chem. 449, 213 (1926)

67) G.W.Fenton, C.K.Ingold, J. Chem. Soc. 2342 (1929)



Ausgehend von einem Halogenid läßt sich damit über die Stufen des Phosphoniumsalzes, des Phosphinalkylens und der Carboxylierung mit nachfolgender Verseifung, die Reaktion zum Aufbau von Carbonsäuren benutzen. Die resultierenden Säuren besitzen ein Kohlenstoffatom mehr als die Ausgangsverbindung. Da die Ausbeuten der einzelnen Reaktionsschritte durchwegs gut sind, kann das Verfahren der Umsetzung von Phosphinalkylenen mit Chlorameisensäureestern und nachfolgender Verseifung der erhaltenen Produkte zu den Carbonsäuren gleichgestellt werden^{68,69}). Hinsichtlich der effektiven Ausbeuten ist die neue Reaktion sogar überlegen, da bei der Chlorameisensäureester-Methode die Hälfte des eingesetzten Ylids durch Umylidierung verlorengehen. Die durchgeführten Beispiele gehen aus Tabelle 5 hervor.

Die Struktur der carboxylierten Verbindungen steht im Einklang mit den Analysenergebnissen. Ferner treten im IR-

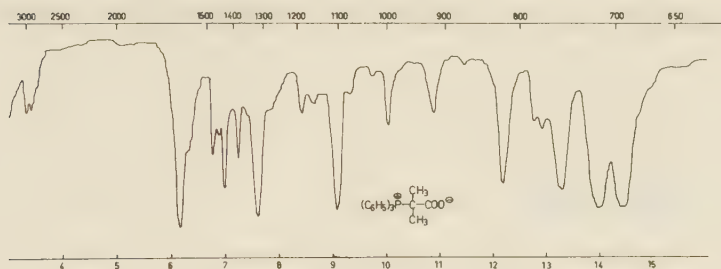
68) H.J.Bestmann, H.Schulz, Angew. Chem. 73, 27 (1961)

69) H.J.Bestmann, H.Schulz, Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964)

Tabelle 5: Alkalische Verseifung der Carboxylierungsprodukte zu Carbonsäuren

	Betaine	Carbonsäuren	Ausb.
1			90%
2			89%
3			86%
4			85%
5			90%
6			83%
7			81%
8			80%
9			75%

Spektrum charakteristische Carbonylfrequenzen auf, die für die Carboxylgruppe der mit Halogenwasserstoffsäuren stabilisierten Betaine(50) bei $1700-1720\text{ cm}^{-1}$ liegen. Die Carboxylatgruppierung der Betaine(47) und (49) verursacht eine charakteristische Bande bei $1580-1630\text{ cm}^{-1}$. Als typisches Beispiel sei das IR-Spektrum des Isopropyliden-triphenylphosphonium-carboxylats angegeben.

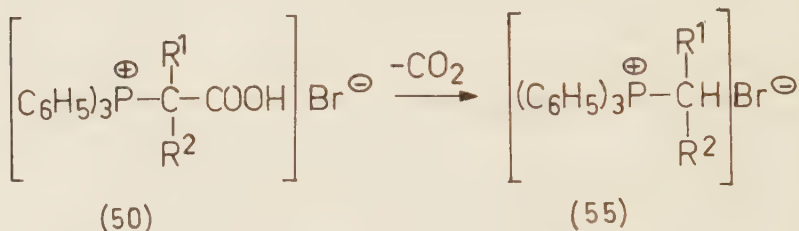


IR-Spektrum des Isopropyliden-triphenylphosphonium-carboxylats

Außerdem wird durch die alkalische Verseifung zu den Carbonsäuren die Struktur der Carboxylierungsprodukte auf chemischem Wege bewiesen. Der Strukturbeweis der synthetisierten Carbonsäuren folgt aus dem Vergleich der IR-Spektren mit authentischen Verbindungen, die auf unabhängigem Wege hergestellt wurden.

3.2. Thermische Zersetzung der Carboxylierungsprodukte

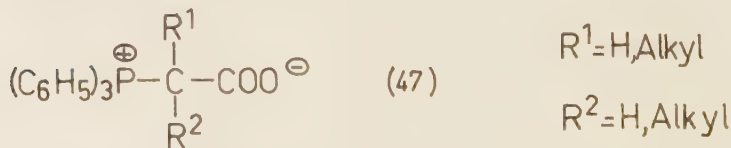
Alle carboxylierten Verbindungen zersetzen sich am Schmelzpunkt. Die mit Bromwasserstoffsäure stabilisierten Betaine (50) spalten dabei Kohlendioxid ab und gehen in die Phosphoniumsalze(55) über:



$\text{R}^1 \text{ u } \text{R}^2 = \text{Alkyl}$

Die Reaktion verläuft analog der Zersetzung von Carboalkoxyphosphoniumsalzen, die von H.J.Bestmann und H. Hartung aufgeklärt wurde⁷⁰⁾.

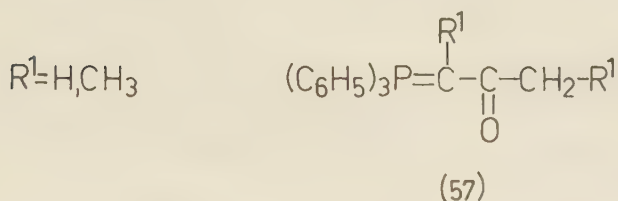
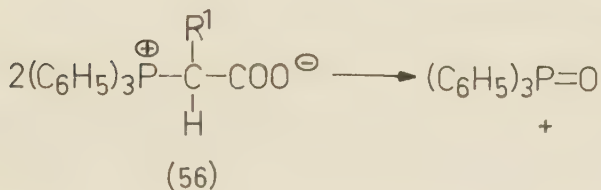
Erhitzt man dagegen die Betaine(47) unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß auf ihre Zersetzungstemperatur, so treten völlig andere Reaktionen ein. Man gelangt dabei je nach Struktur der eingesetzten Betaine(47) zu verschiedenen Reaktionsprodukten.



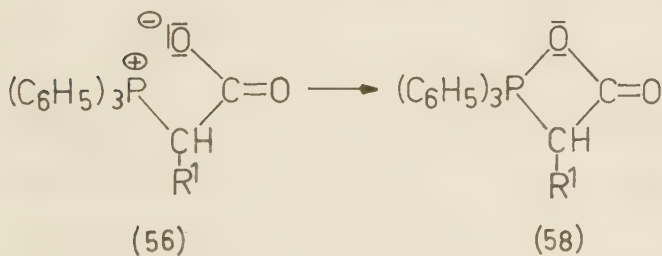
70) H.J.Bestmann, H.Hartung, I.Pils, Angew. Chem. 77, 1011 (1965)

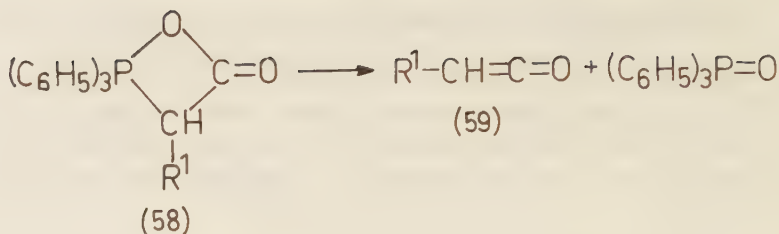
3.2.1 Thermische Zersetzung von Betainen mit einem Wasserstoffatom am zum Phosphor α -ständigen C-Atom

Bei der thermischen Zersetzung der Carboxylierungsprodukte (56) lassen sich aus dem Rückstand Triphenylphosphinoxid und die stabilen Phosphorane(57) isolieren:

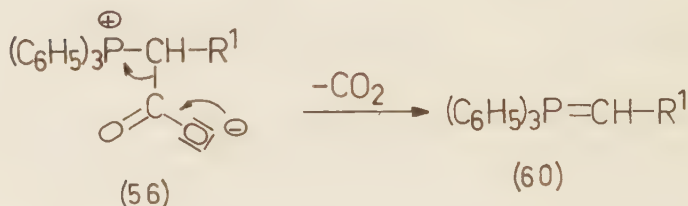


Diese Reaktionsprodukte könnten auf folgendem Wege entstanden sein: Zunächst bildet sich über einen Vierring-Übergangszustand(58) durch Abspaltung von Triphenylphosphinoxid das Keten(59):

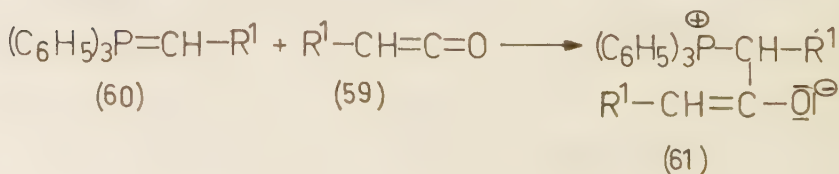


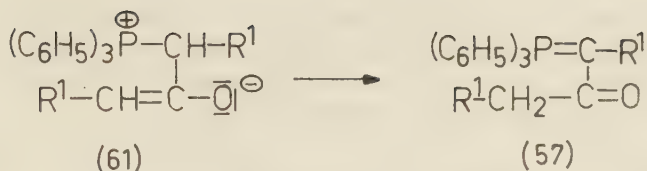


In einer parallelen Reaktion wird aus dem Betain(56) gleichzeitig Kohlendioxid abgespalten und es entsteht das instabile Phosphoran(60):



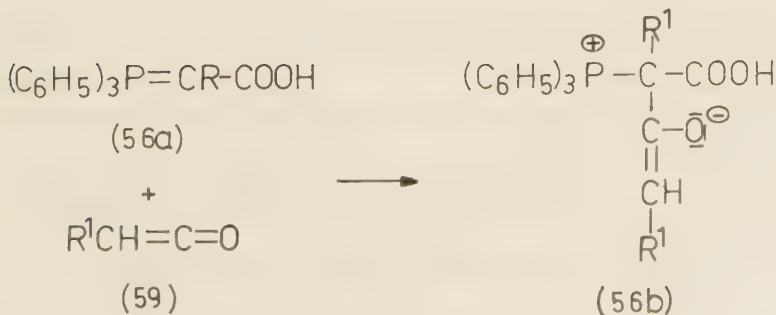
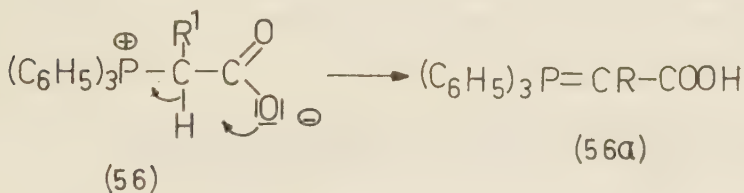
Das Phosphoran(60) wird im Augenblick des Entstehens vom vorhandenen Keten(59) abgefangen. Über die Betain-Zwischenstufe(61) entsteht durch Protonenwanderung das stabile Alkyliden-triphenylphosphoran(57):



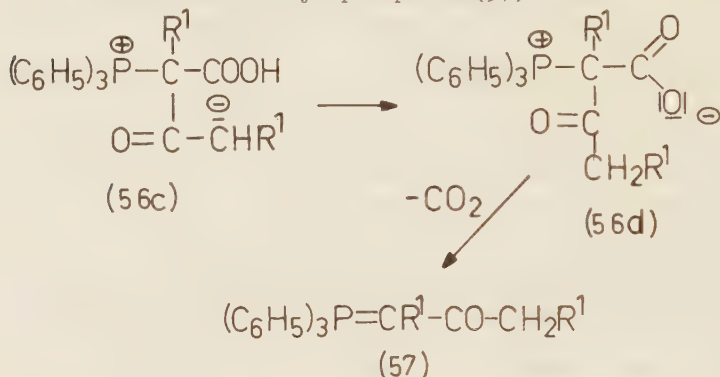


Ähnliche Zwischenprodukte(61) wurden bereits von G.Wittig und A.Haag bei einer Allensynthese aus Alkyliden-triphenylphosphoranen und Ketenen beobachtet⁷¹⁾.

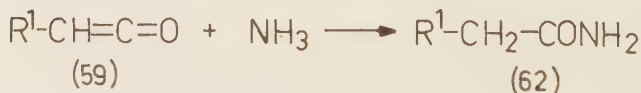
Gegen die Bildung des Betains(61) sprechen allerdings die weiter oben beschriebenen Befunde über die Allen-Bildung aus Säurechloriden und Yliden. Man muß deshalb noch einen zweiten Reaktionsweg für die Entstehung der Phosphorane(57) in Erwägung ziehen. Aus dem Betain(56) entsteht durch Protonenwanderung das Ylid(56a), das nun mit dem vorhandenen Keten(59) zum Betain(56b) reagiert:



(56b) geht über die mesomere Form(56c) und Wanderung des H-Atoms von der Carboxyl- an die Methin-Gruppe in die Zwischenstufe(56d) über, aus der sich dann unter Abspaltung von Kohlendioxid das Acyl-phosphoran(57) bildet:



Daß die Zersetzung über die Stufe des Ketens abläuft, läßt sich beweisen, wenn man die Reaktion in Gegenwart von Ammoniak ausführt. In diesem Falle reagiert das Keten mit Ammoniak schneller als mit dem vorhandenen Ylid, sodaß als Endprodukt Acetamid(62) auftritt:



Die beiden durchgeführten Beispiele und deren analytische Daten zeigt Tabelle 6.

Tabelle 6: Durch thermische Zersetzung der Betaine(56) erhaltene Phosphorane

Betain	Acyl-phosphoran	Ausb.
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COO}^{\ominus} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{P}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \end{array}$	$\text{O}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	54%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{COO}^{\ominus} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{P}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}_3\text{P}=\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	50%

3.2.2. Thermische Zersetzung von Betainen ohne Wasserstoffatom am zum Phosphoratom α -ständigen Kohlenstoffatom

Besonders heftig verläuft die thermische Zersetzung der Carboxylierungsprodukte der allgemeinen Struktur(47). Man er-



hitzt dazu die carboxylierten Verbindungen(47) ohne vorheriges Umkristallisieren einfach in der Apparatur nach Abb. 5 langsam im Ölvakuum auf ihren Schmelzpunkt.

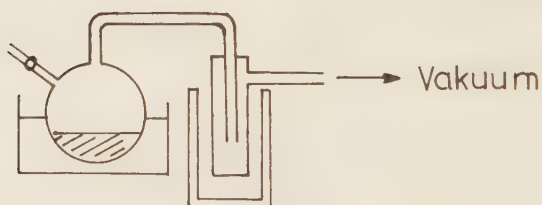
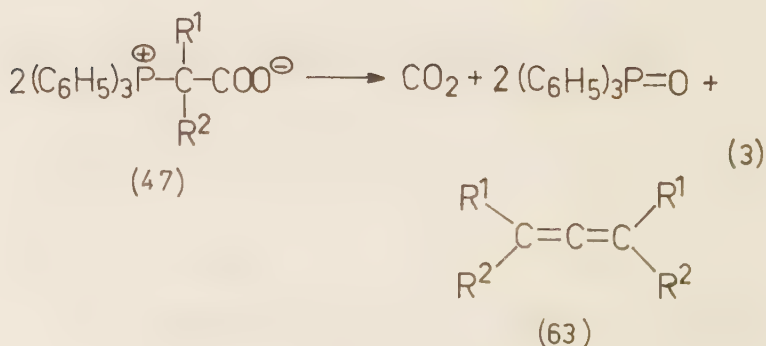


Abb.5

Die Zersetzung läuft dabei nach folgender Gleichung(3) ab:

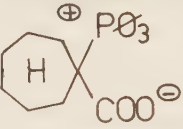
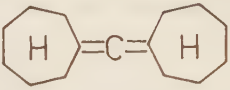


Die Reaktion ist in den meisten Fällen innerhalb einer Viertelstunde beendet. Das Allen sammelt sich zusammen mit dem Kohlendioxid in der mit flüssigen Stickstoff gekühlten Kühlfalle an. Nach dem langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur kann aus dem Kühlfalleninhalt leicht das betreffende Allen herausdestilliert werden. Der Rückstand im Zersetzungskolben besteht hauptsächlich aus Triphenylphosphinoxid und daneben etwas Triphenylphosphin. Die experimentellen Ergebnisse der Thermolyse sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7: Nach Gleichung(3) aus den Betainen(47) dargestellte Tetraalkylallene(63)

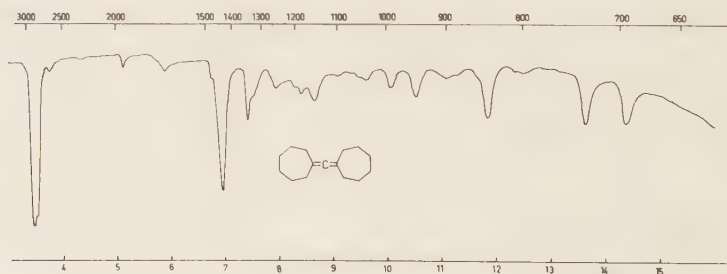
Nr.	Betaine	Tetraalkylallene	Ausb.
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \oplus \text{P}\text{O}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{COO}^\ominus \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	30%
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \oplus \text{P}\text{O}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2 \quad \text{COO}^\ominus \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	31%
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \oplus \text{P}\text{O}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7 \quad \text{COO}^\ominus \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	32%
4	$\begin{array}{c} \oplus \text{P}\text{O}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COO}^\ominus \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	34%

Tabelle 7:(Forts.) Nach Gleichung(3) aus den Betainen(47)
dargestellte Tetraalkylallene(63)

Nr.	Betaine	Tetraalkylallene	Ausb.
5			36%

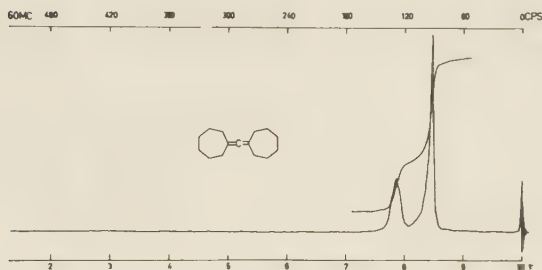
Die Allene Nr.3-5 sind bis jetzt in der Literatur noch nicht beschrieben.

Die Strukturen der in Tabelle 7 angeführten Tetraalkylallene sind durch Analysen und spektroskopische Daten gesichert. Als Beispiele seien das IR- und das NMR-Spektrum des Bis-cycloheptyliden-methans(Nr.5, Tab.7) näher erläutert.



IR-Spektrum des Bis-cycloheptyliden-methans

Im IR-Spektrum des Bis-cycloheptyliden-methans ist die charakteristische Allenbande bei 1950 cm^{-1} aufgrund der symmetrischen Substitution nur schwach ausgeprägt. Daneben lassen sich in dem wenig bandenreichen Spektrum noch die CH_2 -Valenzschwingungen bei 2850 und 2900 cm^{-1} und die CH_2 -Deformationsschwingungen bei 1440 cm^{-1} zuordnen.

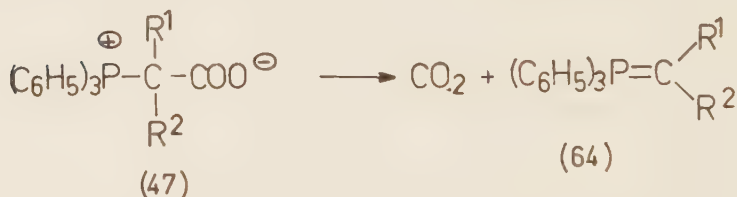


NMR-Spektrum des Bis-cycloheptyliden-methans

Sehr einfach ist auch das NMR-Spektrum des Bis-cycloheptyliden-methans aufgebaut. Die insgesamt acht Protonen an den zu den allenischen Doppelbindungen α -stehenden vier Kohlenstoffatomen erscheinen als Multipllett bei $7,85\tau$. Die übrigen sechzehn Protonen bilden deutlich versetzt ein schärferes Multipllett bei $8,45\tau$. Die Integrationen über den Signalen verhalten sich wie 1:2. Das Spektrum wurde in CCl_4 als Lösungsmittel aufgenommen.

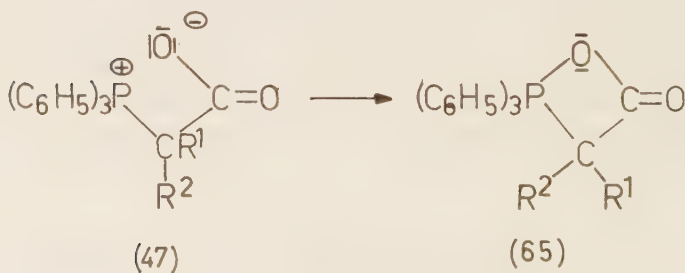
3.2.3. Mechanismus der Betainzersetzung zu Tetraalkyl- allenen

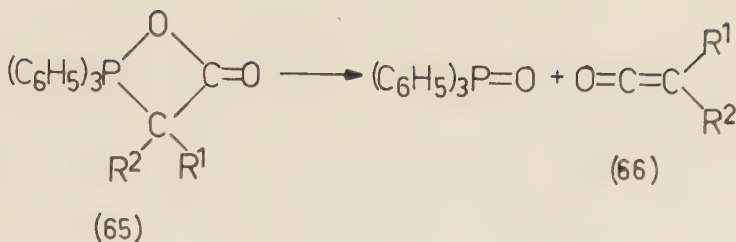
Für die Entstehungsweise der Allene(63) nach der allgemeinen Summengleichung(3) bietet sich derselbe Reaktionsmechanismus an wie bei der Thermolyse der Betaine(56) zu stabilen Phosphoranen(57). Zuerst zerfällt wieder ein Betainmolekül(47) in Kohlendioxid und das Alkyliden-triphenylphosphoran(64):



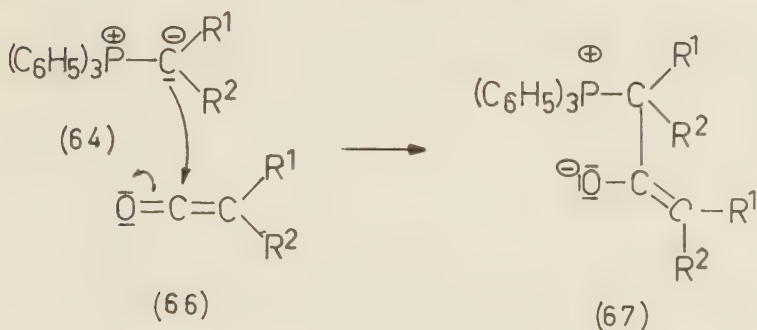
R^1 u. R^2 = Alkyl

Daneben bildet sich aus einem weiteren Betainmolekül(47) über einen Vierring-Übergangszustand(65) durch Abspaltung von Phosphinoxid das Ketoketen(66):

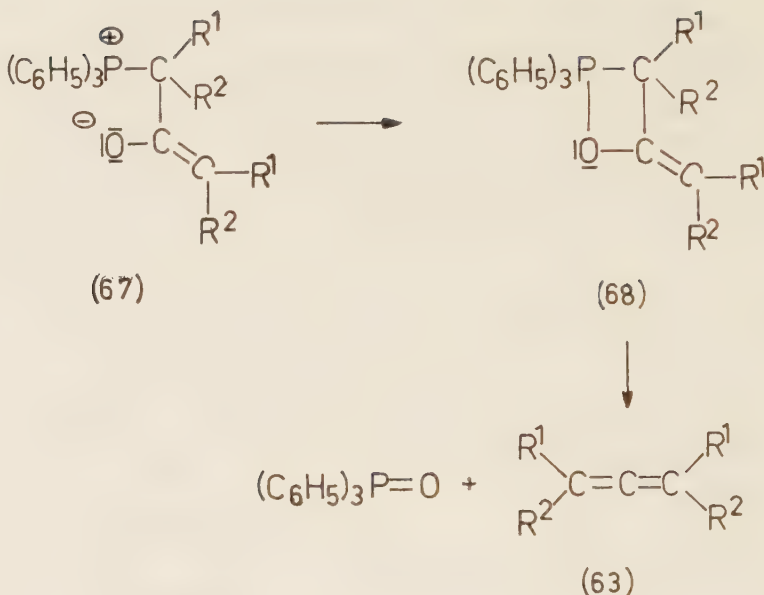




Im Moment des Entstehens reagiert das Keten(66) mit dem Phosphoran(64) zum instabilen Betain-Zwischenprodukt(67):



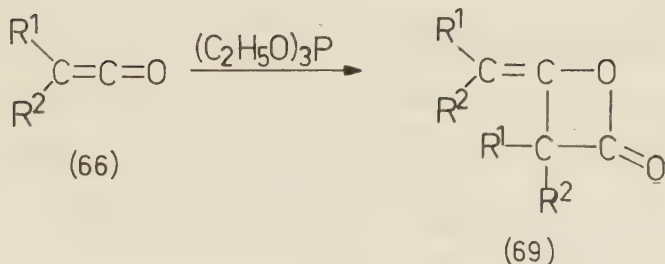
Da R^1 und R^2 Alkylgruppen sind, ist nun beim Betain(67) im Gegensatz zum Zwischenprodukt(61) keine Stabilisierung durch Protonenwanderung zu einem Acyl-phosphoran möglich. Das Betain(67) zerfällt deshalb unter Phosphinoxid-
abspaltung über den cyclischen Übergangszustand(68) in ein Tetraalkylallen(63):



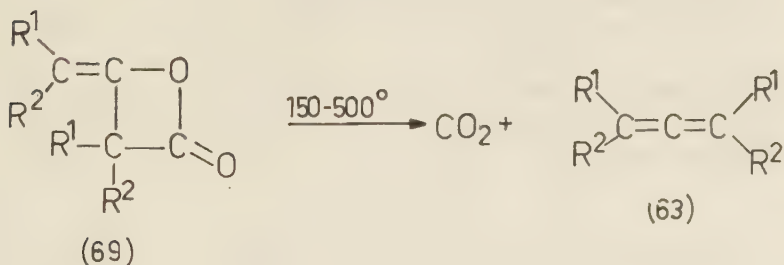
Die Zerfallswege der Carboxylierungsprodukte(56) und (47) zu stabilen Phosphoranen(57) und Tetraalkylallenen(63) scheinen sich gegenseitig zu stützen. Trotzdem läßt sich noch eine zweite Möglichkeit des Abbaus der Betaine(47) zu den Allenen(63) in Betracht ziehen. Dabei nimmt man wie oben an, daß aus dem Betain(47) unter Eliminierung von Triphenylphosphinoxid zunächst wieder das Ketoken(66) entsteht. Aus der Literatur ist nun bekannt, daß Ketene in Gegenwart von Lewis-Basen, wie Triäthylphosphit, zu β -Lactonen(69) dimerisieren^{72,73}:

72) Chem. Abstr. 64, 4950 (1966)

73) E.U.Elam, J. Org. Chem. 32, 215 (1967)



Außerdem ist bekannt, daß β -Lactone(69) zwischen 150-500° unter Abspaltung von Kohlendioxid in Tetraalkylallene(63) zerfallen ^{74,75)}:



Die Thermolyse von Diketenen stellt eine elegante Methode zur Synthese von Tetraalkylallenen dar. Auf welchem der beiden oben diskutierten Wege, ob über eine Wittig-Reaktion aus Phosphoran und Keten oder durch Abspaltung von Kohlendioxid aus dem entsprechenden Diketen, die Bildung der Tetraalkylallene erfolgt, läßt sich nur durch den Nachweis von Zwischenprodukten festlegen.

74) J.T.Fitzpatrick, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2236 (1947)

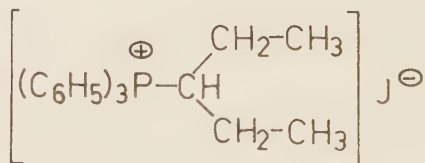
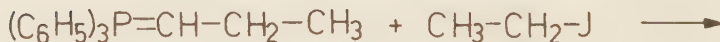
75) Chem. Abstr. 52, 6391f (1958)

3.2.4 Schlußbetrachtung

Die allgemeine Anwendbarkeit der neuen Allensynthese wird eingeschränkt durch die geringe Zahl von zur Verfügung stehenden, dialkylsubstituierten, instabilen Phosphoranen. Es wurde deshalb versucht, einige neue, bisher unbekannte Ausgangsphosphoniumsalze darzustellen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Cyclooctyl-triphenylphosphoniumbromid läßt sich, im Gegensatz zu Cycloheptyl-triphenylphosphoniumbromid(s. Experimenteller Teil 5.1.1), nicht analog aus Cyclooctylbromid und Triphenylphosphin gewinnen. Man setzt hier besser das reaktionsfähigere Cyclooctyljodid ein und erhält durch Umsetzung mit Triphenylphosphin im Autoklaven dann Cyclooctyl-triphenylphosphoniumjodid(Nr.1, Tab. 8).

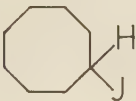
Das 3-Triphenylphosphonium-pentyljodid(Nr.2, Tab. 8) wurde durch Alkylierung von n-Propyliden-triphenylphosphoran mit Äthyljodid dargestellt. Dabei läßt man die benzolische Lösung des Ylids langsam in ein Gemisch aus Benzol und Äthyljodid eintropfen:



Auf die gleiche Art wie oben wurde durch Alkylierung von

Oktamethylen-(1.8)-bis-(triphenylphosphoran) mit Methyljodid das Decan-(2.9)-bis-(triphenylphosphoniumjodid) erhalten.

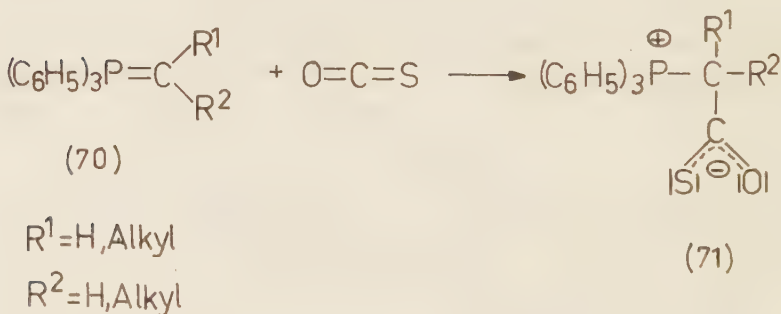
Tabelle 8: Triphenylphosphoniumsalze aus Alkylhalogeniden und Triphenylphosphin

Alkylhalogenide	Phosphoniumsalze	Ausb.
	$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus} \text{---} \text{C}_8\text{H}_{16} \right] \text{J}^{\ominus}$	18%
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---Br}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{---J}$	$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH}_3 \\ \\ \text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_2\text{---CH}_3 \end{array} \right] \text{J}^{\ominus}$	71%
$\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{Br}$ CH_3J	$\left[\text{J}^{\ominus} \left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \right]_2$	94%

Die Strukturen der in Tabelle 8 aufgeführten Verbindungen lassen sich durch analytische und spektroskopische Daten beweisen.

4. Reaktionen von instabilen Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Kohlenoxisulfid

Umsetzungen von Phosphoranen mit Kohlenoxisulfid verlaufen experimentell genauso ab wie die Carboxylierungsreaktion. Beim Einleiten eines schwachen Kohlenoxisulfidstroms in eine gekühlte, benzolische Lösung des Ylids(70) fällt fast sofort ein lockerer Niederschlag aus. Man kann darum den Reaktionsablauf wie beim Kohlendioxid formulieren:

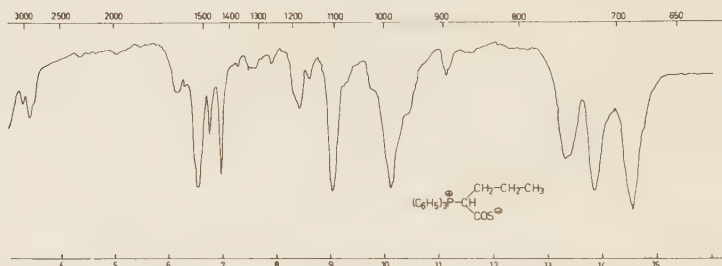


Durch den nukleophilen Angriff des Alkyliden-triphenylphosphorans(70) auf das positivierte Kohlenstoffatom des Kohlenoxisulfids entsteht das schwerlösliche Betain(71). Die so dargestellten Verbindungen(71) sind nur im gut getrockneten Zustand und unter Luftabschluß einigermaßen stabil. Eine Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse zeigt Tabelle 9 .

Tabelle 9: Betaine aus Umsetzungen von instabilen Alky-
liden-triphenylphosphoranen mit Kohlenoxisul-
fid

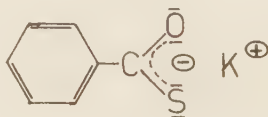
Phosphorane	Phosphoniumbetaine	Ausb.	Nr.
$\text{CH}_2=\text{P}\text{O}_3$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COS}^- \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{P}^+\text{O}_3 \end{array}$	97%	1
$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{P}\text{O}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{COS}^- \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{P}^+\text{O}_3 \end{array}$	80%	2
$\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}=\text{P}\text{O}_3$	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \quad \text{COS}^- \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{P}^+\text{O}_3 \end{array}$	68%	3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}=\text{P}\text{O}_3$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{-(CH}_2)_2 \quad \text{COS}^- \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{P}^+\text{O}_3 \end{array}$	83%	4
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{P}\text{O}_3 \\ / \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{COS}^- \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{P}^+\text{O}_3 \end{array}$	82%	5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{P}\text{O}_3 \\ / \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{COS}^- \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{P}^+\text{O}_3 \end{array}$	87%	6

Beim Umkristallisieren oder Umfällen reagieren die Phosphoniumbetaine(71) mit den verwendeten Lösungsmitteln. Die Reaktivität der Betaine(71) nimmt mit steigendem Molekulargewicht deutlich ab. Das n-Butyl-1-triphenylphosphonium-1-thiocarboxylat(Nr.3, Tab.9) kann rein dargestellt werden. IR- und NMR-Spektren dieser Verbindung sollen daher, stellvertretend für die übrigen Betaine, näher beschrieben werden.



IR-Spektrum des n-Butyl-1-triphenylphosphonium-1-thiocarboxylats

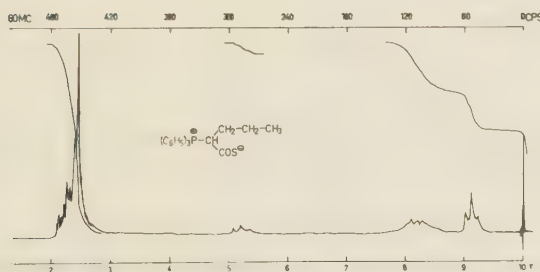
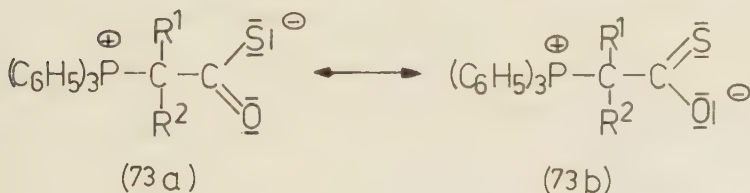
Wichtige Strukturhinweise liefert das IR-Spektrum des n-Butyl-1-triphenylphosphonium-1-thiocarboxylats. Die ungewöhnlich langwellige C=O-Valenzschwingung bei 1530 cm^{-1} steht im Einklang mit den entsprechenden Literaturdaten für Kaliumthiolbenzoat(72)⁷⁶⁾:



(72)

76) R.A.Nyquist, W.J.Potts, Spectrochim. Act. 15, 514(1959)

Man kann darum annehmen, daß auch in den Phosphoniumbetainen (71) die negative Ladung über die gesamte Thiocarboxylat-Gruppierung verteilt ist. Neben den charakteristischen P-C-Schwingungen bei 1440 und 1110 cm^{-1} , zeigen alle IR-Spektren der Betaine(71) aus Tabelle 9 eine weitere ausgeprägte Bande bei 990 cm^{-1} . Sie wird wahrscheinlich durch die C-S-Valenzschwingung verursacht und liegt damit deutlich über den bekannten Werten von $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ für gesättigte, aliphatische Sulfide. Eine mögliche Erklärung für die Verschiebung der C-S-Absorption nach höheren Wellenzahlen bringt die Annahme, daß aufgrund der Mesomeriemöglichkeiten(73a und 73b) der Thiocarboxylatgruppe der Bindungsgrad der C-S-Einfachbindung zunimmt.

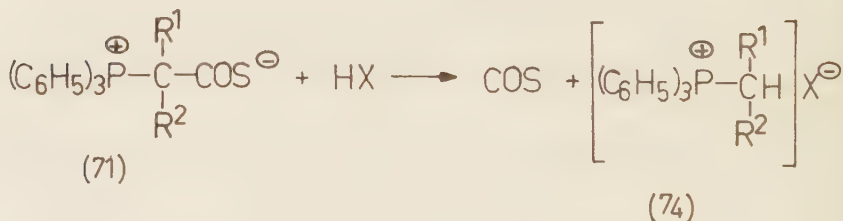


NMR-Spektrum des n-Butyl-1-triphenylphosphonium-1-thiocarboxylats

Die Methylgruppe erscheint als unscharfes Triplett bei 9,15 τ . Bei 8,2 τ liegt das Multiplett der beiden Methylengruppen und das α -Proton erkennt man ebenfalls als Multiplett aufgespalten bei 5,2 τ . Die phenylischen Protonen verursachen eine breite Signalgruppe bei 2,45 τ .

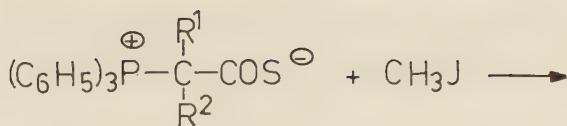
4.1. Reaktionen der Thiocarboxy-Phosphoniumbetaine mit Halogenwasserstoffsäuren

Gegenüber verdünnten Halogenwasserstoffsäuren sind alle Thiocarboxy-Phosphoniumbetaine sehr empfindlich. Sie zerfallen dabei unter Abspaltung von Kohlenoxisulfid und Bildung der Phosphoniumsalze(74):

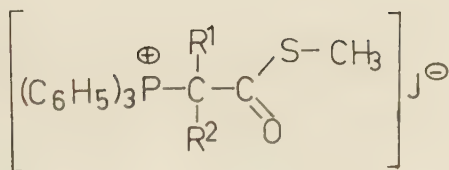


4.2. Reaktionen der Thiocarboxy-Phosphoniumbetaine mit Methyljodid

Erfolgreich verläuft die Umsetzung der Betaine(71) mit Methyljodid. Alle eingesetzten Verbindungen werden dabei am Schwefelatom unter Bildung von Thiolestersalzen(75) alkyliert, da der Schwefel nukleophiler als der Sauerstoff ist:



(71)



(75)

Tabelle 10 gibt Auskunft über die durchgeführten Beispiele.

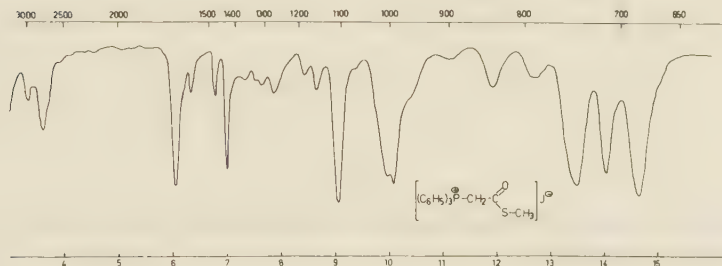
Tabelle 10: Alkylierung der Thiocarboxy-Phosphoniumbetaine mit Methyl- und Äthyljodid

Thiocarboxy- Phosphoniumbetaine	Thiolester- Phosphoniumsalze	Ausbeute
$\begin{array}{c} H \quad \quad COS^{\ominus} \\ \diagdown \quad / \\ C \\ / \quad \diagdown \\ H \quad \quad P^{\oplus}(C_6H_5)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} H \quad \quad COS-CH_3 \\ \diagdown \quad / \\ C \\ / \quad \diagdown \\ H \quad \quad P^{\oplus}(C_6H_5)_3 \end{array} J^{\ominus}$	67%
$\begin{array}{c} CH_3 \quad \quad COS^{\ominus} \\ \diagdown \quad / \\ C \\ / \quad \diagdown \\ H \quad \quad P^{\oplus}O_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \quad \quad COS-CH_3 \\ \diagdown \quad / \\ C \\ / \quad \diagdown \\ H \quad \quad P^{\oplus}O_3 \end{array} J^{\ominus}$	57%
$\begin{array}{c} CH_3 \quad \quad COS^{\ominus} \\ \diagdown \quad / \\ C \\ / \quad \diagdown \\ H \quad \quad P^{\oplus}O_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \quad \quad COS-C_2H_5 \\ \diagdown \quad / \\ C \\ / \quad \diagdown \\ H \quad \quad P^{\oplus}O_3 \end{array} J^{\ominus}$	61%

Tabelle 10(Forts.): Alkylierung der Thiocarboxy-Phosphoni-
umbetaine mit Methyl- und Äthyljodid

Thiocarboxy- Phosphoniumbetaine	Thiolester- Phosphoniumsalze	Ausbeute
$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \quad \text{COS}^\ominus \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{P}^\oplus\text{O}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \quad \text{COS-CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{P}^\oplus\text{O}_3 \end{array} \quad \text{J}^\ominus$	82%
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2 \quad \text{COS}^\ominus \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{P}^\oplus\text{O}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}-(\text{CH}_2)_2 \quad \text{COSCH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{O}_3\text{P}^\oplus \quad \text{H} \end{array} \quad \text{J}^\ominus$	64%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{COS}^\ominus \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{P}^\oplus\text{O}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{COS-CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{P}^\oplus\text{O}_3 \end{array} \quad \text{J}^\ominus$	66%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{COS}^\ominus \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{P}^\oplus\text{O}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{COS-C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{P}^\oplus\text{O}_3 \end{array} \quad \text{J}^\ominus$	58%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \quad \text{COS}^\ominus \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{P}^\oplus\text{O}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{COS-CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{P}^\oplus\text{O}_3 \end{array} \quad \text{J}^\ominus$	77%

Die Thiolestersalze(75) lassen sich gut umfällen aus Chloroform/Essigester oder aus Acetonitril umkristallisieren. Die Strukturen der Salze in Tabelle 10 sind durch Analysen und Spektren gesichert.

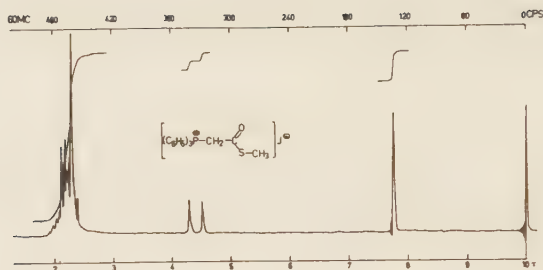


IR-Spektrum des Thiomethoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoniumjodids

Das IR-Spektrum des Thiomethoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoniumjodids zeigt neben den bekannten P-C-Absorptionen bei 1440, 1110 und 1000 cm^{-1} eine scharfe Carbonylbande bei 1665 cm^{-1} . Aus der Literatur⁷⁷⁾ sind ähnliche Werte für Thiolester bekannt. Die Bande bei 990 cm^{-1} wird durch die C-S-Valenzschwingung verursacht.

Im NMR-Spektrum des Thiomethoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoniumjodids bildet die Methylgruppe ein scharfes

77) A.W.Baker, G.H.Harris, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1923 (1960)

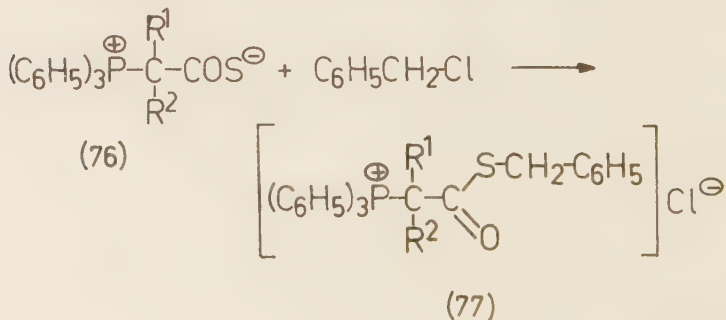


NMR-Spektrum des Thiomethoxycarbonyl-methylen-triphenyl-phosphoniumjodids

Singulett bei $7,75\tau$. Die Protonen einer Methoxygruppe würden ein scharfes Singulett bei $6,3\tau$ geben. Die Methylengruppe erscheint durch den Phosphor mit 18 Hz zum Dublett aufgespalten bei $4,4\tau$. Die Phenylprotonen verursachen ein breites Multiplett bei $2,3\tau$.

4.3 Reaktionen der Thiocarboxy-Phosphoniumbetaine mit Benzylchlorid

Thiocarboxy-Phosphoniumbetaine(76) lassen sich auch glatt mit Benzylchlorid zu den entsprechenden S-Benzylester-Phosphoniumsalzen(77) benzylieren:



Die Reaktion wurde anhand der zwei Beispiele aus Tabelle 11 untersucht.

Tabelle 11: Alkylierungsprodukte aus Thiocarboxy-Betainen und Benzylchlorid

S-Benzylester-Phosphoniumsalze	Smp.	Ausb.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}_3\text{P}^+ - \text{C} - \text{C}(=\text{O}) - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^-$	167°	88%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}_3\text{P}^+ - \text{C} - \text{C}(=\text{O}) - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^-$	182°	91%

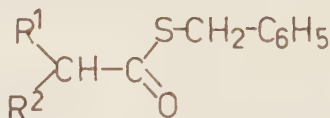
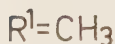
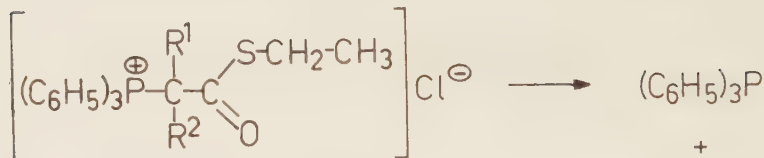
4.4 Elektrolyse der S-Benzylester-Phosphoniumsalze

Aus Phosphoniumsalzen läßt sich durch Elektrolyse der Triphenylphosphinrest abspalten^{78,79)}. Die S-Benzylestersalze liefern dabei in guten Ausbeuten Triphenylphosphin und die betreffenden Thiolester. Zum Einsatz gelangten hier

78) L.Horner, A.Mentrup, Liebigs Ann. Chem. 646, 65 (1961)

79) H.J.Bestmann, B.Arnason, Tetrahedron Letters 455 (1961)
Chem. Ber. 95, 1513 (1962)

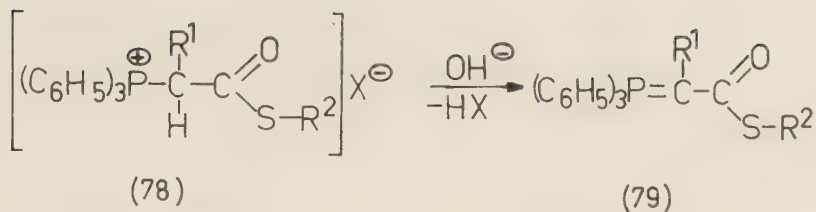
die beiden Salze der Tabelle 11:



Die durch Elektrolyse dargestellten Thiolester fallen sehr rein an. Ihre analytischen und spektroskopischen Daten stimmen mit den Voraussagen überein. Die Ausbeuten liegen bei 79 und 90%.

4.5 Umsetzung der Thiolester-Phosphoniumsalze mit Natriumcarbonat zu stabilen Phosphoranen

In den Thiolestersalzen(78) , die man ausgehend von monoalkylsubstituierten, instabilen Alkyliden-triphenylphosphoranen erhält, ist das am zum Phosphor α -ständigem Kohlenstoff sitzende Wasserstoffatom acid. Deshalb läßt sich aus den Salzen(78), ähnlich wie bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, mit 10%iger Sodalösung leicht Halogenwasserstoff abspalten. Man erhält dann die neuen stabilen Phosphorane(79) der Tabelle 12 nach folgender Gleichung:



$\text{R}^1 = \text{H, Alkyl}$

$\text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{-CH}_2$

Tabelle 12: Stabile Phosphorane aus Thiolestersalzen

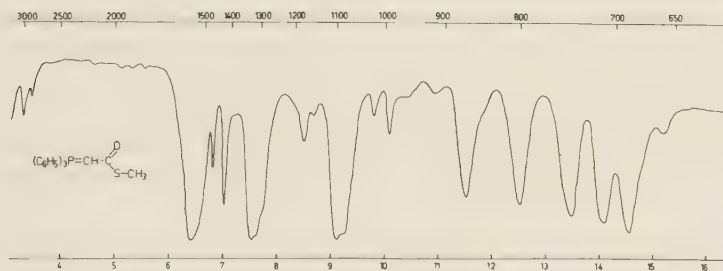
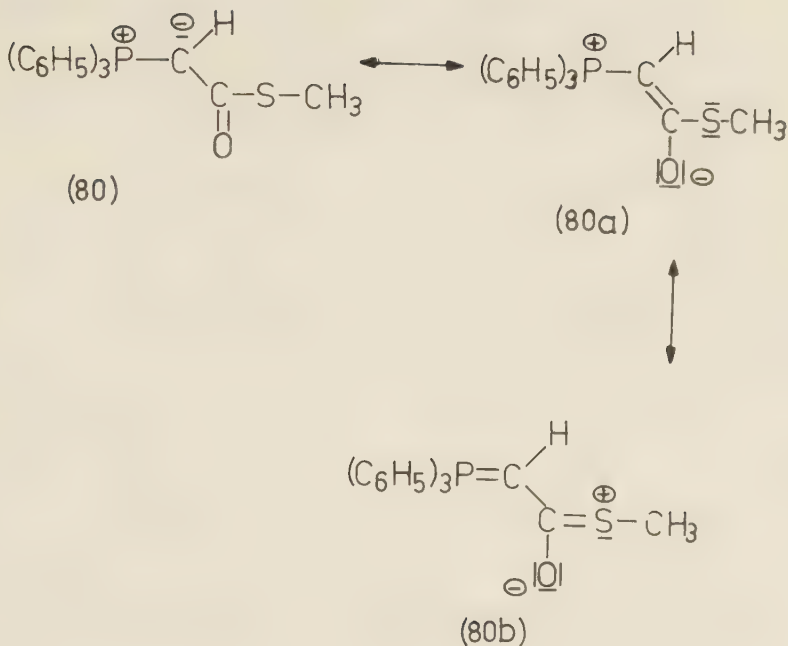
Phosphorane	Smp.	Ausb.	Nr.
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_3$	208°	86%	1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\overset{\overset{\text{CH}_3}{ }}{\text{C}}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_3$	184°	68%	2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\overset{\overset{\text{CH}_3}{ }}{\text{C}}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_2\text{-CH}_3$	158°	55%	3

Tabelle 12(Forts.): Stabile Phosphorane aus Thiolester-
Phosphoniumsalzen

Phosphorane	Smp.	Ausb.	Nr.
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{COSCH}_3 \end{array}$	176°	62%	4
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COSCH}_3 \end{array}$	175°	57%	5

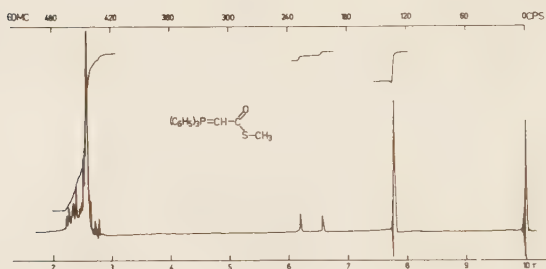
Die Strukturen der neuen Phosphorane stimmen mit Analysen und Spektren überein. Stellvertretend für alle übrigen werden nachfolgend IR- und NMR-Spektrum des Thiomethoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphorans(Nr.1, Tab.12) näher beschrieben.

Das IR-Spektrum des Thiomethoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphorans(80) zeigt eine intensive Carbonylbande bei 1550 cm^{-1} . Gegenüber der entsprechenden Sauerstoffverbindung, dem Carbomethoxy-methylen-triphenylphosphoran, bedeutet das eine langwellige Verschiebung von 65 cm^{-1} und ist auf eine beachtliche Beteiligung der Resonanzstrukturen(80a) und (80b) an der Gesamtstruktur zurückzuführen. Besonders (80b) besitzt hier mehr Gewicht als in der entsprechenden Sauerstoffverbindung. Der Stickstoff ist weniger elektronegativer als der Sauerstoff und stellt darum



IR-Spektrum des Thiomethoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphorans

ein freies Elektronenpaar in der Grenzstruktur(80b) leichter zur Verfügung. Die C-S-Schwingung läßt sich hier nicht mehr eindeutig zuordnen. Dagegen zeigen alle übrigen Phosphorane der Tabelle 12 eine entsprechende Bande bei 990 cm^{-1} .



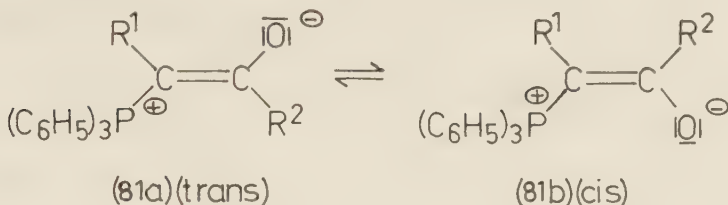
NMR-Spektrum des Thiomethoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphorans

Die phenylischen Protonen verursachen ein breites Signal bei $2,45\tau$. Das Methinproton wird durch den Phosphor mit einer Kopplungskonstante $J_{\text{PH}}=22\text{ Hz}$ zum Dublett aufgespalten und liegt bei $6,35\tau$. Die Methylgruppe liefert ein scharfes Singulett bei $7,75\tau$.

Phosphorane mit stabilisierenden Estergruppen bilden ein temperaturabhängiges Gleichgewicht⁸⁰⁻⁸²⁾ der geometrischen

-
- 80) H.J.Bestmann, G.Joachim, J.Lengyel, J.M.F.Oth, R.Merényi, H.Weitkamp, Tetrahedron Letters 3355 (1966)
 81) F.J.Randall, A.W.Johnson, Tetrahedron Letters 2841(1968)
 82) H.I.Zeliger, J.P.Snyder, H.J.Bestmann, Tetrahedron Letters 2199 (1969)

Isomeren(81a)(trans) und (81b)(cis) aus(gehinderte Rotation):

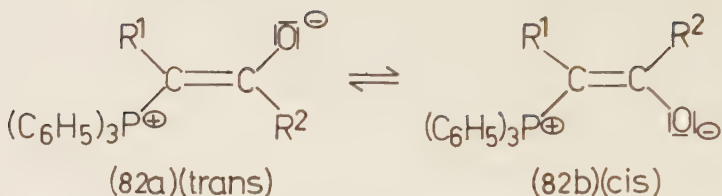


$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$

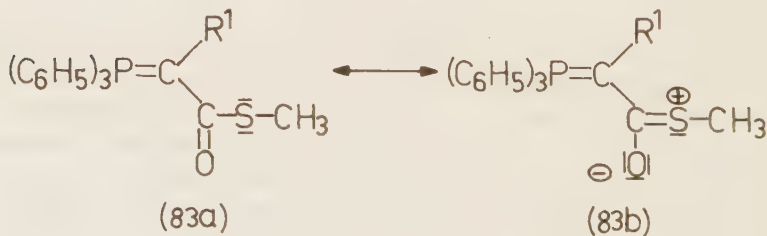
$\text{R}^2 = -\text{O}-\text{CH}_3$

Bei tieferen Temperaturen lassen sich beide Formen(81a) und (81b) mithilfe von Kernresonanzmessungen deutlich nebeneinander nachweisen. Dabei überwiegt die elektrostatisch begünstigte cis-Form(81b) im Gleichgewicht. Oberhalb der Koaleszenztemperatur gehen beide Strukturen durch Rotation um die mittlere C-C-Bindung in einander über und lassen sich nicht mehr unterscheiden.

Ein ähnliches Verhalten sollte für die analogen Thiolesterphosphorane gelten. Deshalb wurden das Thiomethoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran(80) und das 1-Thiomethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran(Tab.12, Nr.2) in verschiedenen Lösungsmitteln in einem Temperaturbereich von -60° bis $+90^{\circ}$ vermessen. Dabei ließen sich dann aber keinerlei Anhaltspunkte für das Vorliegen von zwei Isomeren(82a) und (82b) gewinnen. Dieser überraschende Befund läßt sich am besten durch das alleinige Vorhandensein der stabileren cis-Form(82b) erklären. Durch den stärkeren induktiven (+)I-



Effekt der S-CH₃-Gruppe und der Beteiligung der Resonanzstruktur(83b) wird zusätzliche negative Ladung am Sauerstoffatom angehäuft und damit ausschließlich die cis-Form (82b) begünstigt. Die Befunde des IR-Spektrums weisen in dieselbe Richtung. Die stabilen Thiolester-Phosphorane zeigen so die gleiche konformatorische Unbeweglichkeit wie

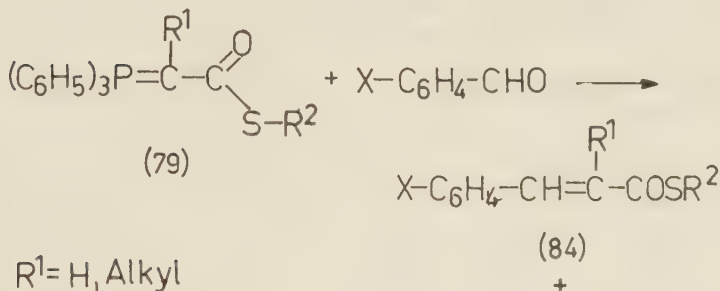


eine Reihe in letzter Zeit untersuchter Ketotriphenylphosphorane⁸³⁾.

83) H.I.Zeliger, J.P.Snyder, H.J.Bestmann, Tetrahedron Letters 3313 (1970)

4.6 Wittig-Reaktionen der Thiolester-Phosphorane

Die neuen Phosphorane(79) gehen glatt Wittig-Reaktionen mit 4-Chlorbenzaldehyd oder 4-Nitrobenzaldehyd zu $\alpha\beta$ -ungesättigten Thioleestern(84) ein:



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Alkyl}$

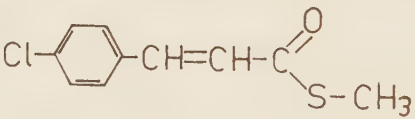
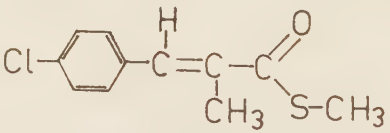
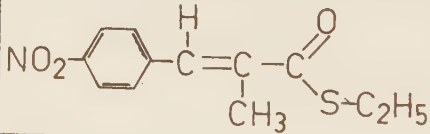
$\text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2$

$\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_2$

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$

Damit eröffnet sich eine brauchbare Synthese für die präparativ bedeutsamen $\alpha\beta$ -ungesättigten Thiolester. Als Reaktionsprodukte werden dabei ausschließlich die betreffenden trans-Verbindungen isoliert. Tabelle 13 gibt einen Überblick. Die analytischen und spektroskopischen Werte der aufgeführten Verbindungen stimmen mit den angenommenen Strukturen überein.

Tabelle 13: Durch Wittig-Reaktionen dargestellte α,β -ungesättigte Thiolester

α,β -ungesättigte Thiolester	Smp.	Ausb.
 <chem>Clc1ccc(cc1)/C=C/C(=O)SC</chem>	96°	84%
 <chem>Clc1ccc(cc1)/C=C(C)C(=O)SC</chem>	25°	73%
 <chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)/C=C(C)C(=O)SCC</chem>	47°	76%

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines über die Darstellung von Phosphoniumsalzen

Die in dieser Arbeit eingesetzten Ausgangsphosphoniumsalze wurden direkt aus Alkylhalogeniden und Triphenylphosphin dargestellt. Tabelle 14 orientiert in einer Übersicht.

Tabelle 14: Dargestellte Phosphoniumsalze $[(C_6H_5)_3P^+-R]X^-$

R	X^-	Lit.	Nr.
	Br	84	1
	Br	85	2
	Br	86, 87	3
	Br	88	4
	Br	89a	5
$-CH_3$	Br	90	6
$-CH_2-CH_3$	Br	91	7

Tabelle 14(Forts.): Dargestellte Phosphoniumsalze $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{-R}\right] \text{X}^-$

R	X^-	Lit.	Nr.
$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	Br	23	8
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	Br	92	9
$-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_5$	Br	93	10
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	Cl	94	11
$-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ - \text{H} \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Br	95	12
$-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	Br	96	13
$-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	Br	88	14
$-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	Br	b	15

a) Cycloheptyl-triphenylphosphoniumbromid wurde hier unmittelbar aus Triphenylphosphin und Cycloheptylbromid synthetisiert. Dieser Darstellungsweg erlaubt größere Ansätze als die bisher bekannte Methode durch intramolekulare C-Alkylierung ⁸⁹⁾.

b) Das 2-Triphenylphosphonium-pentylbromid ist in der Literatur noch nicht beschrieben.

5.1.1 Darstellung des Cycloheptyl-triphenylphosphonium-
bromids(Tab.14,Nr.5)

131 g (0,5 Mol) Triphenylphosphin und 88 g (0,5 Mol) Cycloheptylbromid werden zusammen im Autoklaven 3 Tage bei 150° gehalten. Das Rohprodukt wird in 500 ml Methylenchlorid aufgenommen und im Schütteltrichter mit jeweils 200 ml Wasser bis zur neutralen Reaktion der wässrigen Schicht durchgeschüttelt. Die organische Phase trocknet man mit Magnesiumsulfat und versetzt nach dem Filtrieren in der Siedehitze und unter Rühren tropfenweise mit Essigester. Zur Erzielung höherer Ausbeuten kann die Methylenchloridlösung des Salzes vor dem Ausfällen auf die Hälfte eingedampft werden. Ausb. 151 g (68% d. Th.) Schmp. 211-212°(Lit. ⁸⁹⁾ 209-211°)

-
- 84)H.J.Bestmann, H.Hartung, Angew. Chem. 77, 1011(1965)
85)K.V.Scherer, R.S.Lunt, J. Org. Chem. 30, 3215 (1965)
86)U.Schöllkopf, Dissertation Universität Tübingen 1956
87)F.Ramirez, S.Levy, J. Amer. Chem. Soc. 79, 67(1957)
88)O.Kratzer, Dissertation München 1963
89)H.J.Bestmann, E.Kranz, Chem. Ber. 102, 1802(1969)
90)G.Wittig, U.Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318(1954)
91)F.Bohlmann, Chem. Ber. 88, 1755(1955)
92)D.Seyferth, J.S.Fogel, J.K.Heeren, J. Amer. Chem. Soc. 86, 307(1964)
93)loc. cit. 20
94)K.Friedrich, H.G.Henning, Chem. Ber. 92, 2756(1959)
95)H.J.Bestmann, O.Rothe, Angew. Chem. 76, 569(1964)
96)U.H.M.Fagerlund, D.R.Idler, J. Amer. Chem. Soc. 79, 6473(1957)

5.1.2 Darstellung des 2-Triphenylphosphonium-pentylbromids (Tab.14,Nr.15)

131 g (0,5 Mol) Triphenylphosphin und 75 g (0,5 Mol) 2-Brompentan erhitzt man im Autoklaven 2 Tage auf 170°.

Weitere Aufarbeitung wie unter 5.1.1. Schmp. 206°

NMR(CDCl₃): Phenylprotonen, M τ =2,1; P-C-H, M τ =5; P-CH-CH₃,
Q τ =8,6 , ³J_{PH} 19,5 Hz; P-CH-CH₂-CH₂-CH₃, T τ =
9,1; P-CH-CH₂-CH₂, M τ =8,2;

Ausb.: 151 g (73% d. Th.)

Analyse: C₂₃H₂₆PBr (413,43)

ber.: C 66,83% H 6,33%

gef.: C 67,09% H 6,22%

5.2 Darstellung instabiler, sekundärer Alkyliden-triphenylphosphorane nach der Natriumamidmethode ^{7,8)}

Alle Arbeiten werden unter Stickstoff als Schutzgas ausgeführt. Ein gut evakuierter 1-l-Rundkolben mit Stickstoffaufsatz taucht bis zum Hals in flüssigen Stickstoff ein. Aus einer Bombe werden etwa 500 ml trockenes Ammoniak möglichst rasch einkondensiert. Zum schwach siedenden Ammoniak gibt man 220 mMol krustenfreies, fein zerschnittenes Natrium und wartet einige Minuten. Dann fügt man etwa 0,2 g wasserfreies Eisen-III-chlorid als Katalysator für die Natriumamidbildung hinzu. In die graue Natriumamidsuspension werden 200 ml feinst pulverisiertes Phosphoniumsalz unter Rühren in kleinen Portionen eingetragen. Unter Rühren läßt man das Ammoniak über ein Quecksilber-

ventil abdampfen, nimmt den Rückstand in 250 ml absolutem Benzol auf und filtriert durch eine G 3-Glasfritte in einen 1-l-Kolben mit Stickstoffaufsatz. Der Kolben wird mit zwei größeren Kühlfallen verbunden und das Benzol bei Raumtemperatur auf dem Wasserbad mit einer Ölpumpe langsam abgezogen. Das Ylid fällt dabei meist kristallin an und wird durch einstündiges Trocknen bei 80° im Ölvakuum weitgehend vom Benzol befreit. Die Ausbeuten an Phosphoranen liegen zwischen 80 und 90%. Für die Umsetzungen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Kohlendioxid und Kohlenoxisulfid werden direkt die benzolischen Lösungen der Ylide eingesetzt.

5.3 Allgemeine Versuchsbeschreibung für die Umsetzung von instabilen Yliden mit Säurechloriden zu β -Keto-phosphoranen

Zu 50 mMol Ylid in 100 ml absolutem Benzol werden bei 80° unter Stickstoff und Rühren 25 mMol frisch destilliertes Säurechlorid in 20 ml Benzol langsam zugetropft. Das Phosphoniumsalz aus der γ -Eliminierung fällt sofort kristallin aus. Die anfangs tiefrote Ylidlösung soll am Endpunkt schwach orange bis gelb gefärbt sein. Meist benötigt man hierzu nur etwa 5/6 der berechneten Säurechloridmenge. Das überschüssige Säurechlorid reagiert sonst mit dem entstehenden Ketoylid unter O-Acylierung zu einem unlöslichen, flockigen Salz. Nach dem Abkühlen kann an der Luft filtriert werden. Das abgetrennte Salz wird getrocknet und gewogen. Die benzolische Lösung wird mit 5 ml halbverdünnter 48%iger Bromwasserstoffsäure durchgeschüttelt, das anfallende Öl mit etwa 500 ml Wasser in Lösung gebracht, die

organische Phase im Schütteltrichter abgetrennt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Sie enthält wechselnde Mengen an Triphenylphosphinoxid und Triphenylphosphin, die beim Abziehen des Benzols kristallin anfallen. Zur Trennung vom Oxid wird das Phosphin in benzolischer Lösung mit Methyljodid in das Methyl-triphenylphosphoniumjodid übergeführt. Phosphinoxid(Schmp. 154°) und das Phosphoniumsalz(Schmp. 184°)(Lit.: $184-186^{\circ}$ 97) werden anhand ihrer Schmelzpunkte identifiziert.

Die wässrige Phase wird einmal mit 100 ml Äther ausgeschüttelt und auf 250ml eingeengt. Darauf schüttelt man dreimal mit je 50 ml Methylenchlorid aus und trocknet die organische Schicht mit Magnesiumsulfat. Beim tropfenweisen Versetzen der auf 30 ml eingedampften Lösung mit Essigester in der Hitze fällt das kristalline Ketsalz aus.

Aus dem Salz läßt sich mit 10%iger Natriumcarbonatlösung leicht das Ylid darstellen. Dazu löst man das Phosphoniumsalz in der 40-fachen Wassermenge, filtriert und versetzt die klare Lösung unter Rühren tropfenweise mit verdünnter Sodalösung bis alles Ylid ausgefallen ist. Das α -Ketoilyd fällt dabei sehr fein verteilt an und läßt sich, nachdem man eine halbe Stunde weiter gerührt hat, leicht abfiltrieren.

Die bei der Umlagerung entstehenden Ketoyle lassen sich auch direkt isolieren. Sie sind dann aber mit Triphenylphosphinoxid und Triphenylphosphin verunreinigt. Nach dem Abfiltrieren des Phosphoniumsalzes wird dazu die benzolische Lösung bei 60° eingedampft. Es hin-

97) Chem. Abstr. 48: 7567f (1954)

terbleibt ein rotbraunes, zähes Öl, das beim Versetzen mit 3 ml Essigester bald kristallisiert. Zur weiteren Reinigung wird nochmals aus Essigester umkristallisiert. Kleinere Mengen Ylid lassen sich sehr sauber durch Umkristallisieren aus Äther erhalten.

5.3.1 3.3-Dimethyl-acetonyl-1-triphenylphosphoniumbromid

Darstellung nach 5.3 aus 15,2 g (50 mMol) Isopropyliden-triphenylphosphoran und 1,9 g (25 mMol) Acetylchlorid.
Schmp. 232°

$\nu_{\text{C=O}}$ 1700 cm^{-1} . NMR (τ/Hz): CH_2 4,1/12-P; CH 6,7/7-H;
 CH_3 8,9/7-H;

Ausb.: 6,2 g (59% d. Th.)

Analyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{POBr}$ (427,3)

ber.: C 64,63% H 5,66%

gef.: C 64,15% H 5,56%

5.3.2 3.3-Methyl-äthyl-acetonyl-1-triphenylphosphoniumbromid

Darstellung nach 5.3 aus 16 g (50 mMol) s-Butyliden-triphenylphosphoran und 1,9 g (25 mMol) Acetylchlorid.

Schmp. 206°

$\nu_{\text{C=O}}$ 1700 cm^{-1} . NMR (τ/Hz): CH_2 4,2/12-P; CH 7/7-H; CH_3 8,9/7-H; CH_2 8,5/7-H; $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ 9,3/7-H;

Ausbeute: 5,8 g (53% d. Th.)

Analyse: $C_{24}H_{26}POBr$ (441,1)

ber.: C 65,31% H 5,93%

gef.: C 65,02% H 5,83%

5.3.3 3.3-Pentamethylen-acetonyl-1-triphenylphosphoniumbromid

Darstellung nach 5.3 aus 17,2 g (50mMol) Cyclohexyliden-triphenylphosphoran und 1,9 g (25 mMol) Acetylchlorid.

Schmp. 248°

$\nu_{C=O}$ 1700 cm^{-1} . NMR (τ /Hz): CH_2 4,25/12-P; CH 7,1;

$-CH_2-$ 8,4;

Ausb.: 1,6 g (7% d. Th.)

Analyse: $C_{26}H_{28}POBr$ (467,4)

ber.: C 66,81% H 6,03%

gef.: C 66,86% H 5,75%

5.4 Umsetzung instabiler Triphenylphosphinalkylene mit Thiocarbonsäure-S-äthylestern

50 mMol Thiolester ⁹⁸⁾ in 40 ml absolutem Benzol gelöst läßt man bei 50° in die Lösung von 50 mMol Ylid in 100 ml Benzol unter Rühren eintropfen. Nach kurzer Zeit fällt

98) H.J.Bestmann, H.Schulz, Chem. Ber. 92, 530 (1959)

das Mercaptid als gelber, kristalliner Niederschlag aus. Er wird abfiltriert und das Filtrat etwa 10 Min. auf 80° erhitzt. Weitere Aufarbeitung der benzolischen Lösung wie bei 5.3.

Das luft- und feuchtigkeitsempfindliche Mercaptid wird in 100 ml Äther aufgeschlämmt und unter Rühren mit 3 ml Methyljodid versetzt. Das fast farblose Phosphoniumsalz wird abfiltriert, gut gewaschen, getrocknet und anhand des Schmelzpunktes identifiziert.

5.4.1 3,3-Dimethyl-acetyl-methylen-triphenylphosphoran

Darstellung nach 5.4 aus 15,2 g (50 mMol) Isopropyliden-triphenylphosphoran und 5,2 g (50 mMol) Thioessigsäure-S-äthylester.

Schmp. 171°

$\nu_{C=O}$ 1530 cm^{-1} . NMR (τ/Hz): P-CH 6,3/27-P; CH 7,5/7-H;
CH₃ 8,85/7-H.

Ausb.: 5,2 g (30% d. Th.)

Analyse: C₂₃H₂₃PO (346,4)

ber.: C 79,74% H 6,69%

gef.: C 79,58% H 6,73%

5.4.2 3-Cyclohexyl-acetyl-methylen-triphenylphosphoran

Darstellung nach 5.4 aus 17,2 g (50 mMol) Cyclohexyliden-triphenylphosphoran und 5,2 g (50 mMol) Thioessigsäure-S-äthylester.

Schmp. 159°

$\nu_{C=O}$ 1520 cm^{-1} . NMR (τ/Hz): P-CH 6,35/27-P; $-(\text{CH}_2)-$ 8,3

Ausb.: 0,8 g (4,5% d. Th.)

Analyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{PO}$ (386,5)

ber.: C 80,79% H 7,04%

gef.: C 79,76% H 6,92%

5.5 Versuchsbeschreibung zur Umsetzung von instabilen Yliden mit Säurechloriden zu Betainen und den entsprechenden Salzen

50 mMol Ylid werden in einem 500 ml Rundkolben mit Stickstoffaufsatz in 150 ml absolutem Äther gelöst, auf 0° abgekühlt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 25 mMol Säurechlorid in 20 ml Äther versetzt. Man läßt solange Säurechlorid zutropfen, bis die anfangs tiefrote Ylidlösung gelb gefärbt ist. Ein Überschuß an Säurechlorid ist zu vermeiden. Nach beendeter Zugabe wird sofort unter Luftausschluß filtriert und das Filtrat schnell mit 10 ml halbverdünnter 48%iger Bromwasserstoffsäure durchgeschüttelt. Besser ist es das Betain durch Einleiten von Chlorwasserstoff in das eisgekühlte Filtrat als Salz abzufangen. Das meist ölig anfallende Produkt wird durch Zugabe von Wasser in Lösung gebracht, die ganze Mischung mit 100 ml Benzol versetzt und gründlich durchgeschüttelt. Die klare, wässrige Phase wird abgetrennt und mit je 50 ml Chloroform dreimal ausgeschüttelt. Aus der mit Magnesiumsulfat getrockneten Lösung wird das Salz in der Hitze mit Essigester ausgefällt. Die benzolische Lösung enthält Triphenylphosphinoxid und Triphenylphosphin, die beide beim Eindampfen kristallin anfallen und wie unter 5.3

getrennt und nachgewiesen werden.

5.5.1 1-Acetyl-isopropyl-triphenylphosphoniumjodid

Darstellung aus 15,2 g (50mMol) Isopropyliden-triphenylphosphoran und 1,9 g (25 mMol) Acetylchlorid nach 5.5. Das Chlorid wird in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und tropfenweise mit einer gesättigten Kaliumjodidlösung versetzt. Umfällen aus Methylenchlorid/Essigester. Schmp. 220°

$\nu_{C=O}$ 1700 cm^{-1} . NMR (τ/Hz): C- CH_3 8,1/18-P; -CO- CH_3 7,4

Ausb.: 2,5 g (19% d. Th.)

Analyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{POJ}$ (474,3)

ber.: C 58,25% H 5,10%

gef.: C 57,82% H 4,86%

5.5.2 1-Propionyl-isopropyltriphenylphosphoniumbromid

Darstellung nach 5.5 aus 15,2 g (50 mMol) Isopropyliden-triphenylphosphoran und 2,3 g Propionsäurechlorid.

Schmp. 211°

$\nu_{C=O}$ 1700 cm^{-1} . NMR: (τ/Hz) C- CH_3 8,05/18-P; CO- CH_2 -

6,9/7-H; CH_2 - CH_3 8,95/7-H

Ausb.: 4,9 g (45% d. Th.)

Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{POBr}$ (441,4)

ber.: C 65,31% H 5,93%

gef.: C 65,34% H 5,84%

5.6 2.2.3-Trimethylisopropyliden-cyclopropan

37,5 g (123 mMol) Isopropyliden-triphenylphosphoran werden in 150 ml absolutem Diäthylenglykoldimethyläther gelöst und bei 80° unter Rühren langsam, tropfenweise mit einer Lösung von 5,6 g (61 mMol) Propionsäurechlorid in 20 ml Diäthylenglykoldimethyläther versetzt. Nach der Zugabe läßt man auf 60° abkühlen, ersetzt den Tropftrichter durch einen Rückflußkühler und verbindet die Apparatur über eine kleinere in flüssigen Stickstoff tauchende Kühlfalle mit einer Ölpumpe. Im Verlauf einer Stunde destilliert man dabei unter kräftigem Rühren etwa 3 ml eines Flüssigkeitsgemisches ab. Es wird gaschromatografisch bei 60° an einer 3,5 m Säule (20% Dinocylphthalat auf Chromosorb-W) getrennt.

Das Phosphoniumsalz aus der γ -Eliminierung wird abfiltriert und getrocknet.

Ausb.: (Phosphoniumsalz) 20,6 g (Th.: 13g)

Schmp. 242°

Aus dem Filtrat lassen sich nach der Fällung mit Methyljodid 7,5 g Methyl-triphenylphosphoniumjodid (Schmp. 184°) entsprechend 4,9 g Triphenylphosphin (45% d. Th.) und 9,8 g Triphenylphosphinoxid (Schmp. 154°, 85% d. Th.) isolieren.

Ausbeute(2.2.3-Trimethylisopropyliden-cyclopropan):

0,8 g (16% d. Th.)

Analyse: C₉H₁₆

(124,2)

ber.: C 87,02%

H 12,98%

gef.: C 86,84%

H 13,00%

5.7 Versuchsbeschreibung zur Umsetzung von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Kohlendioxid

In eine Lösung von 100 mMol Alkyliden-triphenylphosphoran in 500 ml absolutem Benzol (das Phosphoran wird entweder nach der Lithiumphenyl-⁹⁾ oder Natriumamid-^{7,8)} Methode hergestellt) leitet man unter starkem Rühren und Eiskühlung einen schwachen Kohlendioxidstrom ein. Die Reaktion ist beendet wenn die ursprünglich rote Farbe des Ylids völlig verschwunden ist. Es fällt ein farbloser kristalliner Niederschlag aus. Nach 10 Min. wird das Betain abgesaugt, zweimal mit absolutem Äther gewaschen und durch Umkristallisieren aus Chloroform/Essigester gereinigt. Allerdings zersetzen sich dabei manche Carboxylierungsprodukte unter Abspaltung von Kohlendioxid und Bildung der Ausgangsphosphoniumsalze. Wurde das Ylid nach der Lithiumphenylmethode dargestellt, so enthält der bei der Carboxylierung anfallende Niederschlag noch Lithiumbromid, das auf folgendem Weg entfernt werden muß. Die ganze Fällung wird in ungefähr 300 ml Wasser weitgehend gelöst und das Betain durch dreimaliges Schütteln mit je 100 ml Chloroform aus der wässrigen Lösung extrahiert. Das Lösungsmittel trocknet man mit Magnesiumsulfat, engt es auf etwa 20 ml ein und erhält nach Zufügen von Essigester, bis zu einer bleibenden Trübung, das Betain als kristallines Produkt.

5.7.1 Cyclopropyl-1-triphenylphosphonium-1-carboxylat

Darstellung nach 5.7 aus 50 mMol Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid und der berechneten Menge Lithiumphenyl in 350 ml abs. Benzol. Das Betain läßt sich nicht analysenrein erhalten.

Schmp. 140°C (Z); Ausb.: 94%

5.7.2 Cyclobutyl-1-triphenylphosphonium-1-carboxylat

Darst. nach 5.7 aus 39 g (100 mMol) Cyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid.

Schmp. 195° (Z)

Ausb.: 33 g (91% d. Th.)

IR-Spektr.: $\nu_{\text{C=O}}$ 1625 cm^{-1}

NMR(CH_3OH): Phenylpr. $M\tau=2,4$; P-C-CH_2 , $M\tau=7,35$; P-C-C-CH_2
 $M\tau=8,3$;

5.7.3 Cyclopentyl-1-triphenylphosphonium-1-carboxylat

Darst. nach 5.7 aus 41 g (100 mMol) Cyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid.

Schmp. 162° (Z)

Ausb.: 29 g (80% d. Th.)

IR-Spektr.: $\nu_{\text{C=O}}$ 1630 cm^{-1}

5.7.4 Cyclohexyl-1-triphenylphosphonium-1-carboxylat

Darst. nach 5.7 aus 42 g (100 mMol) Cyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid.

Schmp. 160° (Z)

Ausb.: 35 g (93% d. Th.)

IR-Spektr.: $\nu_{\text{C=O}}$ 1630 cm^{-1}

5.7.5 Cycloheptyl-1-triphenylphosphonium-1-carboxylat

Darst. nach 5.7 aus 44 g (100 mMol) Cycloheptyl-triphenylphosphoniumbromid.

Schmp. 138° (Z)

Ausb.: 35g (82% d. Th.)

IR-Spektr.: $\nu_{\text{C=O}}$ 1630 cm^{-1}

5.7.6 Methylen-triphenylphosphonium-carboxylat

Darst. nach 5.7 aus 35 g (100 mMol) Methyl-triphenylphosphoniumbromid.

Schmp. 112° (Z)

Ausb.: 22 g (66% d. Th.)

IR-Spektr.: $\nu_{\text{C=O}}$ 1640 cm^{-1}

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{PO}_2$ (320,2)

ber.: C 74,99% H 5,35%

gef.: C 75,28% H 5,10%

5.7.7 Äthyliden-1-triphenylphosphonium-1-carboxylat

Darst. nach 5.7 aus 37 g (100 mMol) Äthyltriphenylphosphoniumbromid.

Schmp. 120° (Z)

Ausb.: 28 g (87% d. Th.)

IR-Spektr.: $\nu_{\text{C=O}}$ 1635 cm^{-1}

5.7.8 Butyliden-1-triphenylphosphonium-1-carboxylat

Darst. nach 5.7 aus 40 g (100 mMol) n-Butyl-triphenylphosphoniumbromid.

Schmp. 155⁰(Z)

Ausb.: 24 g (68% d. Th.)

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1640 cm⁻¹

5.7.9 2-Phenyl-äthyliden-1-triphenylphosphonium-1-carboxylat

Darst. nach 5.7 aus 45 g (100 mMol) 2-Phenyl-äthyl-triphenylphosphoniumbromid.

Schmp. 90⁰(Z)

Ausb.: 29 g (71 % d. Th.)

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1630 cm⁻¹

5.7.10 Benzyliden-triphenylphosphonium-carboxylat

Darst. nach 5.7 aus 19 g (50 mMol) Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid und der berechneten Menge Lithiumphenyl. Das Betain läßt sich nicht rein isolieren.

Ausb.: 13 g (68% d. Th.)

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1580 cm⁻¹

5.7.11 1-Phenyl-1-triphenylphosphonium-äthyl-carboxylat

Darst. nach 5.7 aus 22 g (50 mMol) 1-Phenyl-äthyl-triphenylphosphoniumbromid und der berechneten Menge Li-

thiumphenyl.

Das Betain läßt sich nicht rein isolieren.

Ausb.: 12 g (64% d. Th.)

IR-Spektr.: $\nu_{\text{C=O}}$ 1580 cm^{-1}

5.7.12 Isopropyliden-triphenylphosphonium-carboxylat

Darst. nach 5.7 aus 39 g (100 mMol) Isopropyl-triphenylphosphoniumbromid.

Schmp. 162⁰(Z)

Ausb.: 30 g (88% d. Th.)

IR-Spektr.: $\nu_{\text{C=O}}$ 1630 cm^{-1}

NMR(CD_3OD): Phenylpr. $M\tau=2,15$; P-C- CH_3 , D $\tau=8,15$, $^3J_{\text{PH}} 19\text{Hz}$;

Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{PO}_2$ (348,4)

ber.: C 75,85% H 6,08%

gef.: C 75,54% H 5,80%

5.7.13 Isobutyliden-triphenylphosphonium-carboxylat

Darst. nach 5.7 aus 40 g (100 mMol) s-Butyl-triphenylphosphoniumbromid.

Schmp. 150⁰(Z)

Ausb.: 32 g (90% d. Th.)

IR-Spektr.: $\nu_{\text{C=O}}$ 1640 cm^{-1}

NMR(CD_3OD): Phenylpr. $M\tau=2,15$; $M\tau=7,9$; D $\tau=8,45$; $M\tau=8,75$;

5.7.14 1-Propyl-1-triphenylphosphonium-äthyl-carboxylat

Darst. nach 5.7 aus 41 g (100 mMol) 2-Triphenylphosphonium-pentylbromid.

Schmp. 88°(Z)

Ausb.: 26 g (70% d. Th.)

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1625 cm^{-1}

5.8 Umsetzung der Carboxylierungsprodukte mit Bromwasserstoffsäure zu Phosphoniumsalzen

Sind in den dargestellten Betainen(47) die Reste R^1 und R^2 Alkylgruppen, so sind mit verdünnter Bromwasserstoffsäure die entsprechenden Phosphoniumsalze(50) erhältlich. Zu diesem Zweck werden 50 mMol Betain in 100 ml Wasser suspendiert und mit 100 ml 20%iger Bromwasserstoffsäure fünf Min. durchgeschüttelt. Das entsprechende Phosphoniumsalz läßt sich durch dreimaliges Ausschütteln mit je 50 ml Chloroform extrahieren. Nach dem Einengen des Lösungsmittels und Zugabe von Essigester fallen die Phosphoniumsalze kristallin aus.

Die Phosphoniumsalze können auch gleich aus der Carboxylierungsreaktion erhalten werden, wenn man die Aufarbeitung sauer durchführt. Dazu wird die Reaktionsmischung nach dem Einleiten von Kohlendioxid mit verdünnter Bromwasserstoffsäure behandelt und die organische Phase verworfen. Die wässrige Lösung schüttelt man dreimal mit je 100 ml Chloroform aus und gestaltet die weitere Aufarbeitung wie oben beschrieben.

Zur Darstellung der Betaine(47) aus den Phosphoniumsalzen(50) löst man 50 mMol Salz(50) in 100 ml Wasser und fügt bis zur deutlich alkalischen Reaktion eine gesättigte Natriumbicarbonatlösung hinzu. Die Mischung wird

noch 5 Min. bei Raumtemperatur gerührt und dann das entstandene Betain durch Extraktion mit Chloroform aus der alkalischen Lösung isoliert. Nach dem Trocknen und Einengen des Lösungsmittels liefert die Zugabe von Essigester die kristallinen Betaine.

5.8.1 Cyclobutyl-1-carboxyl-1-triphenylphosphoniumbromid

Darst. nach 5.8 aus 18 g (50 mMol) Cyclobutyl-1-triphenylphosphonium-1-carboxylat.

Schmp. $165^{\circ}(\text{Z})$

Ausb.: 20 g (91% d. Th.)

IR-Spektr.: $\nu_{\text{C=O}}$ 1700 cm^{-1}

Analyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{PO}_2\text{Br}$ (441,3)

ber.: C 62,59% H 5,03%

gef.: C 62,65% H 5,02%

5.8.2 Cyclohexyl-1-carboxyl-1-triphenylphosphoniumbromid

Darst. nach 5.8 aus 19 g (50 mMol) Cyclohexyl-1-triphenylphosphonium-1-carboxylat.

Schmp. $153^{\circ}(\text{Z})$

Ausb.: 21 g (93% d. Th.)

IR-Spektr.: $\nu_{\text{C=O}}$ 1720 cm^{-1}

Analyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{PO}_2\text{Br}$ (469,4)

ber.: C 63,98% H 5,58%

gef.: C 64,25% H 5,29%

5.8.3 Isopropyliden-carboxyl-triphenylphosphoniumbromid

Darst. nach 5.8 aus 17 g (50 mMol) Isopropyliden-triphenylphosphonium-carboxylat.

Schmp. 133⁰(Z)

Ausb.: 18 g (88% d. Th.)

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1700 cm⁻¹

Analyse: C₂₂H₂₂PO₂Br (429,3)

ber.: C 61,55% H 5,17%

gef.: C 61,31% H 5,16%

5.8.4 Isobutyliden-carboxyl-triphenylphosphoniumbromid

Darst. nach 5.8 aus 18 g (50 mMol) Isobutyliden-triphenylphosphonium-carboxylat.

Schmp. 141⁰(Z)

Ausb.: 20 g (90% d. Th.)

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1720 cm⁻¹

Analyse: C₂₃H₂₄PO₂Br (443,3)

ber.: C 62,31% H 5,46%

gef.: C 61,99% H 5,72%

5.9 Umsetzung der Carboxylierungsprodukte mit Methyljodid zu Carbomethoxy-Phosphoniumsalzen

50 mMol Betain(47) (R¹ und R² =Alkyl) werden in 50 ml

Chloroform gelöst und 100 mMol Methyljodid unter Rühren hinzugefügt. Die Lösung wird fünf Stunden zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen eingeengt. Die Carbomethoxy-Phosphoniumjodide werden durch Zufügen von Essigester als kristalline Produkte erhalten.

5.10 Darstellung von Carbonsäuren durch alkalische Verseifung der Carboxylierungsprodukte

100 mMol der Carboxy-triphenylphosphoniumhalogenide (es können auch gleich die Betaine in die Verseifungsreaktion eingesetzt werden) übergießt man mit 200 ml einer alkoholischen KOH-Lösung und erhitzt 5 Stunden unter Rückfluß. Danach zieht man den Alkohol am Rotationsverdampfer ab und verdünnt den Rückstand mit 200 ml Wasser. Durch dreimaliges Ausschütteln der alkalischen Lösung mit je 100 ml Benzol extrahiert man das entstandene Triphenylphosphinoxid. Die wässrige Phase säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und trennt die Carbonsäure durch Ausschütteln mit Äther ab. Die ätherische Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert. Die durchgeführten Beispiele sind aus Tabelle 5 ersichtlich.

5.11 Thermische Zersetzung der Phosphoniumsalze (50)

10 mMol Phosphoniumsalz (50) werden im Ölbad etwas über den Schmelzpunkt erhitzt und die Temperatur 5 Min. bei-

behalten. Das zurückbleibende Öl nimmt man in wenig Chloroform auf und erhält durch Versetzen mit Essigester das kristalline decarboxylierte Phosphoniumsalz. Ausbeute quantitativ.

5.12 Thermische Zersetzung von Methylen- und Äthyliden-triphenylphosphonium-carboxylat

Aus 100 mMol Methyl- oder Äthyl-triphenylphosphoniumbromid werden nach der Natriumamidmethode das Ylid bereitet und in 250 ml absolutem Benzol aufgenommen. In diese Lösung leitet man einen schwachen Kohlendioxidstrom ein, bis die ursprüngliche Ylidfarbe verschwunden ist. Gleichzeitig fällt das Carboxylierungsprodukt aus und kann unter Stickstoffschutz abfiltriert werden. Auf der Fritte trocknet man das Produkt zwei Stunden im Hochvakuum. Danach gibt man die farblose, kristalline Verbindung in einen vorher mit Stickstoff gespülten 250-ml-Kolben, verschließt mit einem Quecksilberventil und heizt im Ölbad langsam auf 200°. Bei ungefähr 120° beginnt die Zersetzung, die nach ungefähr einer halben Stunde beendet ist. Der Stickstoffschutz kann jetzt entfallen. Den Rückstand im Kolben nimmt man mit wenig warmen Aceton auf und filtriert ab. Nach dem Abkühlen scheiden sich Kristalle der stabilen Acylphosphorane ab, die durch Umkristallisieren aus Essigester gereinigt werden. Der Mischschmelzpunkt mit authentischen Proben zeigt dann keine Depression mehr und das IR-Spektrum ist mit dem der Vergleichssubstanz identisch. Die beim Absaugen der Acylyde erhaltene Mutterlauge wird eingeengt und der Rückstand mit Äther versetzt. Sehr rasch scheidet sich Triphenylphosphinoxid ab und kann dann aus Cyclohexan umkri-

stallisiert werden (Ausb.: 30 mMol, Schmp. 155°). Die erneut angefallene Mutterlauge wird mit 50 mMol Methyljodid versetzt und mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Dabei fällt das vorhandene Triphenylphosphin als Methyltriphenylphosphoniumjodid aus. Es wird durch Mischschmelzpunkt identifiziert (Schmp. 175°). Die analytischen Daten der dargestellten Acylphosphorane sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15 : Analytische Daten der erhaltenen Acylphosphorane

Acylphosphorane	Ausb.	Schmp.	$\nu_{C=O}$
$(C_6H_5)_3P=CH-CO-CH_3$	54%	205°	1540 cm^{-1}
$(C_6H_5)_3P=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{C}}-\overset{\text{O}}{\underset{ }{C}}-C_2H_5$	50%	145°	1515 cm^{-1}

5.13 Thermische Zersetzung der Carboxylierungsprodukte (47) zu Tetraalkylallen

Die Zersetzung wird in der Apparatur nach Abb. 5 durchgeführt. Der Zersetzungskolben soll etwa 100 ml fassen. 50 mMol Betain werden zusammen mit einigen Siedesteinchen im Ölvakuum auf den Schmelz- und Zersetzungspunkt erhitzt. Liegt der Schmelzpunkt des Betains tiefer als 160° , so steigert man am Ende der Reaktion die Tempe-

ratur wenigstens 5 Min. auf diese Höhe. Der Kühlfalleninhalt wird nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur destilliert. Die beiden letzten Allene der Tab. 7 müssen dabei unter Stickstoff gehalten werden.

Der Ersatzungsrückstand im Kolben wird in Benzol gelöst, filtriert und das Triphenylphosphin mit Methyljodid abgetrennt (man findet hier zwischen 11 und 4 mMol Triphenylphosphin). Aus der benzolischen Lösung läßt sich dann das zurückbleibende Triphenylphosphinoxid gewinnen (32-38 mMol) und aus Cyclohexan umkristallisieren.

5.13.1 Tetramethylallen

Darst. nach 5.13 aus 17 g (50 mMol) Isopropyliden-triphenylphosphonium-carboxylat.

Sdp. 82° (Lit.: ⁹⁹) 82-84°)

Ausb.: 0,7 g (30% d. Th.)

IR-Spekt. (Film): 2900-2800, 1440, 1360 cm⁻¹ (C-H)

NMR(CCl₄): δ = 8,45; (Lit.: ¹⁰⁰) 8,4 τ)

Massenspektrum: m/e = 96, 81, 67, 53;

5.13.2 3,5-Dimethylhepta-3,4-dien

Darst. nach 5.13 aus 18 g (50 mMol) Isobutyliden-triphenylphosphonium-carboxylat.

99) Chem. Abstr. 42, 3722b (1948)

100) T.L.Jacobs, R.A.Meyers, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5244 (1964)

Sdp. 128° (Lit.: ¹⁰¹) 135-139°)

Ausb.: 0,9 g (30% d. Th.)

IR-Spektr.(Film): 2950-2800, 1440, 1370 cm⁻¹ (C-H)

NMR(CCl₄): $\text{CH}_3\text{-C=}$, S τ =8,4; $\text{-CH}_2\text{-C=}$, Q τ =8,2, ³J_H 7 Hz;
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$, T τ =9,05, ³J_H 7 Hz;

Massenspektrum: m/e =124, 109, 95, 67;

Analyse: C₉H₁₆ (124,2)

ber.: C 87,05% H 12,95%

gef.: C 86,91% H 13,01%

5.13.3 4.6-Dimethylnona-4.5-dien

Darst. nach 5.13 aus 19 g (50 mMol) 1-Propyl-1-triphenylphosphonium-äthyl-carboxylat.

Sdp. 57°/1 mm

Ausb.: 1,2 g (32% d. Th.)

IR-Spektr.(Film): 2950-2800, 1450, 1370 cm⁻¹ (C-H)

NMR(CCl₄): $\text{CH}_3\text{-C=}$, S τ =8,45; $\text{-CH}_2\text{-C=}$, T τ =8,2; $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=}$
M τ =8,5; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$, T τ =9,15;

Massenspektrum: m/e =152, 138, 124, 109, 95, 81;

Analyse: C₁₁H₂₀ (152,2)

ber.: C 86,79% H 13,21%

gef.: C 86,72% H 12,80%

5.13.4 Bis-cyclohexylidenmethan

Darst. nach 5.13 aus 20 g (50 mMol) Cyclohexyl-1-triphe-

¹⁰¹⁾ Chem. Abstr. 61, 2969f (1962)

nylphosphonium-1-carboxylat.

Sdp. 108°/1 mm

Ausb.: 1,3 g (34% d. Th.)

IR-Spektr.(Film): 1950 cm^{-1} (C=C=C); 2950-2800, 1440, 1340 cm^{-1} (C-H)

NMR(CCl_4): $\text{CH}_2\text{-C=}$, M τ =8,0; $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=}$, M τ =8,55;

Massenspektrum: m/e =176, 161, 147, 133, 119, 105;

Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$ (176,3)

ber.: C 88,60% H 11,40%

gef.: C 88,89% H 11,50%

5.13.5 Bis-cycloheptylidenmethan

Darst. nach 5.13 aus 20 g (50mmol) Cycloheptyl-1-triphenylphosphonium-1-carboxylat. Ölbad dabei auf 200° heizen!
Sdp. 102°/0,01 mm

Ausb.: 1,8 g (36% d. Th.)

IR-Spektr.(Film): 1950 cm^{-1} (C=C=C); 2950-2800, 1440, 1340 cm^{-1} (C-H)

NMR(CCl_4): $\text{CH}_2\text{-C=}$, M τ =7,85; $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=}$, M τ =8,45;

Massenspektrum: m/e =204, 189, 176, 161, 147, 133;

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (204,3)

ber.: C 88,15% H 11,85%

gef.: C 88,56% H 11,67%

5.14.1 Cyclooctyljodid

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Stickstoffaufsatz, Quecksilberventil, Innenthermometer und

Rührer vermischt man 64 g (0,5 Mol) frischdestilliertes Cyclooctanol mit 5 g (0,17 Mol) rotem Phosphor und setzt unter Rühren und bei Raumtemperatur innerhalb einer halben Stunde 64 g (0,5 Mol) feingepulvertes Jod hinzu. Man läßt 5 Stunden Rühren und erwärmt dann vorsichtig im Ölbad auf 100°. Die Reaktion kann am Schluß sehr heftig werden. Nach dem Stehenlassen über Nacht wird der Kolbeninhalt vorsichtig mit 250 ml Wasser versetzt und im Schütteltrichter mit 200 ml Äther behandelt. Die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers wird unter Lichtausschluß destilliert. Cyclooctyljodid ist äußerst lichtempfindlich.

Ausb.: 85 g (72% d. Th.)

Sdp. 82°/1 mm

NMR(CCl₄): -CH₂J-, Q τ = 5,5; -CHJ-CH₂-, M τ = 7,85; CHJ-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, M τ = 8,5;

Analyse: C₈H₁₅J (238,1)

ber.: C 40,36% H 6,35%

gef.: C 41,21% H 6,30%

5.14.2 Cyclooctyl-triphenylphosphoniumjodid

119 g (0,5 Mol) Cyclooctyljodid und 131 g (0,5 Mol) Triphenylphosphin werden zusammen im Autoklaven 1 Tag auf 140° erhitzt. Das Rohprodukt wird in 250 ml Methylenchlorid aufgenommen und solange mit je 100 ml Wasser durchgeschüttelt, bis die wässrige Phase neutral reagiert. Die organische Schicht wird getrocknet, auf 150 ml eingeeengt und mit Essigester versetzt.

Ausb.: 45 g (18% d. Th.)

Schmp. 194⁰

NMR(CDCl₃): Phenylprotonen, M τ =2,15; P-CH, M τ =5,75; P-CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, M τ =8,35;

Analyse: C₂₆H₃₀PJ (500,4)

ber.: C 62,39% H 6,03%

gef.: C 62,46% H 5,79%

5.14.3 3-Triphenylphosphonium-pentyljodid

Aus 38 g (100 mMol) n-Propyl-triphenylphosphoniumbromid ¹⁰²⁾ wird nach der Natriumamidmethode eine benzolische Ylidlösung bereitet. Dabei nimmt man das n-Propyliden-triphenylphosphoran in 300 ml absol. Benzol auf und filtriert in einen 500-ml-Tropftrichter. Die benzolische Ylidlösung läßt man dann im Verlauf einer halben Stunde und unter Rühren in ein Gemisch von 19 g (120 mMol) Äthyljodid und 300 ml Benzol tropfen. Nach beendeter Zugabe wird noch 5 Stunden weiter gerührt und dann das ausgefallene Salz abgesaugt. Umfällen aus Chloroform/Essigester.

Ausb.: 32 g (71% d. Th.)

Schmp. 204⁰

NMR(CDCl₃): Phenylprotonen, M τ =2,25; P-CH, M τ =5,7;
P-CH-CH₂, M τ =8,25; P-CH-CH₂-CH₂, T τ =8,8;

Analyse: C₂₃H₂₆PJ (460,3)

ber.: C 60,00% H 5,69%

gef.: C 59,97% H 5,51%

102) I.D.Bergelson, M.M.Shemyakin, Tetrahedron 19, 149 (1963)

5.14.4 Decan-(2.9)-bis-(triphenylphosphoniumjodid)

Aus 16 g (20 mMol) Oktamethylen-(1.8)-bis-(triphenylphosphoniumbromid)¹⁰³⁾ stellt man sich nach der Natriumamidmethode eine salzfreie Ylidlösung her. Das Bisylid wird dabei in 200 ml Benzol aufgenommen. Die benzolische Lösung läßt man unter starkem Rühren in ein Gemisch aus 7 g (50 mMol) Methyljodid und 300 ml Benzol tropfen. Das ausfallende Salz wird nach 5 Stunden abgesaugt und aus Methylenchlorid/Essigester umgefällt.

Ausb.: 17 g (92% d. Th.)

Schmp. 200°

NMR(CDCl₃): Phenylprotonen, Mτ=2,2; P-CH₂, Mτ=5,45;

P-CH-CH₃, Qτ=8,6, ³J_{PH} 21 Hz; übr. Prot.

Mτ=8,5;

Analyse: C₄₆H₅₀P₂J₂ (918,6)

ber.: C 60,14% H 5,48%

gef.: C 60,18% H 5,47%

5.15 Versuchsbeschreibung zur Umsetzung von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Kohlenoxisulfid

In eine Lösung von 100 mMol Alkyliden-triphenylphosphoran, dargestellt nach der Natriumamidmethode, in 500 ml absolutem Benzol leitet man unter starkem Rühren und Eiskühlung einen schwachen Kohlenoxisulfidstrom ein. Die Reaktion ist beendet wenn die ursprüngliche Farbe des Ylids

103) H.Häberlein, Dissert. Univ. Erlangen-Nürnberg

verschwunden ist. Es fällt ein farbloser bis schwach gelber, kristalliner Niederschlag aus. Nach 15 Min. wird das Betain unter Stickstoff abgesaugt und bei Raumtemperatur mit der Ölpumpe gründlich getrocknet. Fällt das Betain ölig an, so läßt man einfach über Nacht stehen und saugt dann ab. Die einzelnen Betaine bewahrt man am besten im Schlenkrohr unter Stickstoff auf. Von den dargestellten Verbindungen ließen sich, bis auf eine Ausnahme, keine richtigen Analysenwerte erhalten. Die Betaine können aus Methylenchlorid/Essigester umgefällt werden und zersetzen sich am Schmelzpunkt unter Gasentwicklung.

5.15.1 Methylen-triphenylphosphonium-thiocarboxylat

Darst. nach 5.15 aus 35 g (100 mMol) Methyl-triphenylphosphoniumbromid. Das Methylen-triphenylphosphonium-thiocarboxylat läßt sich wegen seiner großen Reaktivität nicht umfällen.

Ausb.: 32 g (97% d. Th.)

Schmp. 118-121°

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1530 cm^{-1} ; ν_{C-S} 985 cm^{-1} ;

NMR(CD_3OD): Phenylpr. M $\tau=2,4$; P- CH_2 -, M $\tau=8,2$, $^2J_{\text{PH}}$ 18 Hz;

5.15.2 Äthyliden-1-triphenylphosphonium-thiocarboxylat

Darst. nach 5.15 aus 37 g (100 mMol) Äthyl-triphenylphosphoniumbromid.

Ausb.: 28 g (80% d. Th.)

Schmp. 120°

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1540 cm^{-1} ; ν_{C-S} 960-980 cm^{-1} ;

NMR(CDCl_3): Phenylpr. M $\tau=2,3$; P- CH -, M $\tau=5,05$; P-CH- CH_3 , Q $\tau=8,15$, $^3J_{\text{PH}}$ 19 Hz;

5.15.3 n-Butyl-1-triphenylphosphonium-1-thiocarboxylat

Darst. nach 5.15 aus 40 g (100 mMol) n-Butyl-triphenylphosphoniumbromid.

Ausb.: 26 g (68% d. Th.)

Schmp. 113° (Methylenchlorid/Äther)

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1530 cm⁻¹; ν_{C-S} 990 cm⁻¹;

NMR(CDCl₃): Phenylpr. M τ =2,45; P-CH₂, M τ =5,2; P-CH-CH₂-CH₂,
M τ =8,2; CH₃, T τ =9,15;

Analyse: C₂₃H₂₃POS (378,4)

ber.: C 72,99% H 6,12%

gef.: C 73,22% H 6,62%

5.15.4 3-Phenyl-propyl-1-triphenylphosphonium-1-thiocarboxylat

Darst. nach 5.15 aus 46 g (100 mMol) 3-Phenyl-propyl-triphenylphosphoniumbromid.

Ausb.: 23 g (82% d. Th.)

Schmp. 101-102° (Methanol)

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1530 cm⁻¹; ν_{C-S} 960 cm⁻¹

5.15.5 Isopropyliden-triphenylphosphonium-thiocarboxylat

Darst. nach 5.15 aus 38 g (100 mMol) Isopropyl-triphenylphosphoniumbromid. Schmp. 147°

Aus.: 39 g (82% d. Th.)

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1520 cm⁻¹; ν_{C-S} 980 cm⁻¹;

NMR(CD₃OD): Phenylpr. M τ =2,1; P-C-CH₃, D τ =8,1, ³J_{PH} 18 Hz;

5.15.6 Isobutyliden-triphenylphosphonium-thiocarboxylat

Darst. nach 5.15 aus 40 g (100 mMol) s-Butyl-triphenylphosphoniumbromid.

Ausb.: 32 g (87% d. Th.)

Schmp. 125°

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1510 cm^{-1} ; ν_{C-S} 970 cm^{-1} ;

5.16 Alkylierung der Betaine mit Methyljodid, Äthyljodid und Benzylchlorid zu Thiolesterphosphoniumsalzen

20 mMol Betain werden in 100 ml trockenem Methylenchlorid (Methylen-triphenylphosphonium-thiocarboxylat muß in Acetonitril oder Methanol umgesetzt werden) gelöst und unter Rühren tropfenweise bei Raumtemperatur mit einer Mischung aus 20 ml Methylenchlorid und 20 mMol Methyljodid(oder Äthyljodid und Benzylchlorid) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden gebracht. Nach dem Abkühlen fällt man das Thiolesterphosphoniumsalz mit Essigester aus. Die Salze können nochmals aus Methylenchlorid/Essigester umgefällt oder aus Acetonitril umkristallisiert werden.

5.16.1 Thiomethoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoniumjodid

Darst. nach 5.16 aus 7 g (20 mMol) Methylen-triphenylphosphonium-thiocarboxylat.

Ausb.: 6 g (67% d. Th.)

Schmp. 200°(Acetonitril)

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1} ; ν_{C-S} 950 cm^{-1}

NMR(CDCl_3): Phenylpr. M $\tau=2,3$; P- CH_2 , D $\tau=4,4$, $^2J_{PH}$ 18 Hz;
S- CH_3 , S $\tau=7,75$;

Analyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{JOPS}$ (478,3)

ber.: C 52,73% H 4,21%

gef.: C 52,92% H 4,45%

5.16.2 1-Thiomethoxycarbonyl-äthyl-triphenylphosphonium-jodid

Darst. nach 5.16 aus 7 g (20 mmol) Äthyliden-1-triphenylphosphonium-thiocarboxylat.

Ausb.: 4,5 g (57% d. Th.)

Schmp. 141°

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1} ; ν_{C-S} 990 cm^{-1} ;

NMR(CDCl_3): Phenylpr. M $\tau=2,2$; P- CH , M $\tau=3,45$; P-CH- CH_3 ,
Q $\tau=8,2$, $^3J_{PH}$ 18 Hz; S- CH_3 , S $\tau=7,8$;

Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{JOPS}$ (492,3)

ber.: C 53,66% H 4,48%

gef.: C 53,55% H 4,71%

5.16.3 1-Thioäthoxycarbonyl-äthyl-triphenylphosphonium-jodid

Darst. nach 5.16 aus 7 g (20 mmol) Äthyliden-1-triphenylphosphonium-thiocarboxylat.

Ausb.: 6,1 g (61% d. Th.)

Schmp. 170°

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1} ; ν_{C-S} 950 cm^{-1} ;

NMR(CDCl_3): Phenylpr. M $\tau=2,3$; P- CH , M $\tau=3,65$; P-CH- CH_3 ,
Q $\tau=8,25$, $^3J_{PH}$ 18 Hz; S- CH_2 , Q $\tau=7,25$;
S- CH_2 - CH_3 , T $\tau=8,95$;

Analyse: $C_{23}H_{24}JOPS$	(506,3)
ber.: C 54,55%	H 4,77%
gef.: C 54,31%	H 4,90%

5.16.4 1-Thiomethoxycarbonyl-n-butyl-triphenylphosphoniumjodid

Darst. nach 5.16 aus 7,6 g (20 mmol) n-Butyl-1-triphenylphosphonium-1-thiocarboxylat.

Ausb.: 8,5 g (82% d. Th.)

Schmp. 189°

IR-Spekt.: $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1} ; ν_{C-S} 950 cm^{-1} ;

NMR($CDCl_3$): Phenylpr. M τ =2,2; P-CH, M τ =4,05; P-CH-CH₂-CH₂, M τ =8,2; P-CH-CH₂-CH₂-CH₃, T τ =9,1; S-CH₃, S τ =7,8;

Analyse: $C_{24}H_{26}JOPS$	(520,4)
ber.: C 55,38%	H 5,03%
gef.: C 55,72%	H 5,31%

5.16.5 1-Thiomethoxycarbonyl-3-phenyl-propyl-triphenylphosphoniumjodid

Darst. nach 5.16 aus 8,8 g (20 mmol) 3-Phenyl-propyl-1-triphenylphosphonium-1-thiocarboxylat.

Ausb.: 7,4 g (64% d. Th.)

Schmp. 181°

NMR($CDCl_3$): Phenylpr. M τ =2,35; CH₂-C₆H₅, M τ =2,85; P-CH, M τ =4,3; C₆H₅-CH₂, T τ =7,05; P-CH-CH₂, M τ =7,8; S-CH₃, S τ =7,8;

Analyse: $C_{29}H_{28}JOPS$	(582,4)
ber.: C 59,80%	H 4,84%
gef.: C 60,78%	H 5,14%

5.16.6 Thiomethoxycarbonyl-isopropyliden-triphenylphosphoniumjodid

Darst. nach 5.16 aus 7 g (20 mMol) Isopropyliden-triphenylphosphonium-thiocarboxylat.

Ausb.: 6,6 g (66% d. Th.)

Schmp. 178°

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1655 cm^{-1} ; ν_{C-S} 950 cm^{-1} ;

NMR(CDCl_3): Phenylpr. M $\tau=2,3$; P-C- CH_3 , D $\tau=8,15$; $^3J_{PH}$ 18 Hz;
S- CH_3 , S $\tau=7,75$;

Analyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{JOPS}$ (506,3)

ber.: C 54,57% H 4,76%

gef.: C 54,37% H 4,84%

5.16.7 Thioäthoxycarbonyl-isopropyliden-triphenylphosphoniumjodid

Darst. nach 5.16 aus 7 g (20 mMol) Isopropyliden-triphenylphosphonium-thiocarboxylat.

Ausb.: 6 g (58% d. Th.)

Schmp. 183°

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1655 cm^{-1} ; ν_{C-S} 960 cm^{-1} ;

NMR(CDCl_3): Phenylpr. M $\tau=2,2$; P-C- CH_3 , D $\tau=8,1$, $^3J_{PH}$ 18 Hz;
S- CH_2 , Q $\tau=7,1$; S- CH_2 - CH_3 , T $\tau=8,9$;

Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{JOPS}$ (520,4)

ber.: C 55,38% H 5,03%

gef.: C 54,78% H 5,75%

5.16.8 Thiomethoxycarbonyl-isobutyliden-triphenylphosphoniumjodid

Darst. nach 5.16 aus 7,6 g (20 mMol) Isobutyliden-triphenylphosphonium-thiocarboxylat.

Ausb.: 8 g (77% d. Th.)

Schmp. 199°

IR-Spektr. $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1} ; ν_{C-S} 960 cm^{-1} ;

NMR(CDCl_3): Phenylpr. M $\tau=2,2$; P-C-CH₃, D $\tau=8,15$, $^3J_{PH}$ 18 Hz;
P-C-CH₂, M $\tau=7,7$; P-C-CH₂-CH₃, T $\tau=8,9$; S-CH₃,
S $\tau=7,75$;

Analyse: C₂₄H₂₆JOPS (520,4)

ber.: C 55,38% H 5,03%

gef.: C 55,35% H 5,22%

5.16.9 S-Benzylcarboxy-isopropyliden-triphenylphosphoniumchlorid

Darst. nach 5.16 aus 7 g (20 mMol) Isopropyliden-triphenylphosphonium-thiocarboxylat.

Ausb.: 8,6 g (88% d. Th.)

Schmp. 167°

IR-Spektr. $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1} ; ν_{C-S} 950 cm^{-1} ;

NMR(CDCl_3): Phenylpr. M $\tau=2,3$; S-CH₂-, S $\tau=5,97$; CH₂-C₆H₅,
M $\tau=2,85$; P-C-CH₃, D $\tau=8,15$, $^3J_{PH}$ 18 Hz;

Analyse: C₂₉H₂₈ClOPS (491,0)

ber.: C 70,93% H 5,74%

gef.: C 71,13% H 5,80%

5.16.10 S-Benzylcarboxy-isobutyliden-triphenylphosphoniumchlorid

Darst. nach 5.16 aus 7,6 g (20 mMol) Isobutyliden-triphenylphosphonium-thiocarboxylat.

Ausb.: 9,1 g (91% d. Th.)

Schmp. 182°

IR-Spektr. $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1} ; ν_{C-S} 955 cm^{-1} ;

NMR(CDCl_3): Phenylpr. M $\tau=2,3$; $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, M $\tau=2,85$; S- CH_2 , S $\tau=6,0$; P-C- CH_2 , D $\tau=8,2$, $^3J_{\text{PH}}$ 18 Hz; P-C- CH_2 , M $\tau=7,7$; P-C- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, T $\tau=8,95$;

Analyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{ClOPS}$ (505,0)

ber.: C 71,34% H 5,98%

gef.: C 70,53% H 5,99%

5.17 Elektrolyse der S-Benzylester-Phosphoniumsalze

Als Elektrolysegefäß dient ein 250-ml-Dreihalskolben mit Wasserkühlmantel. Ein seitlicher Hals(NS 14,5) wird mit Rückflußkühler und Quecksilberventil, der andere mit einem Thermometer versehen. Im mittleren Hals ist ein Diaphragma(Tonzelle) befestigt und ein als Anode dienender Kohlestab. Die Eintauchtiefe des Stabes wird mit einer Zahnstange reguliert. Als Kathode dient Quecksilber, das durch einen Wahn am Kolbenboden abgelassen werden kann. Die Quecksilberoberfläche soll etwa 1 cm vom Diaphragma entfernt sein. Die Stromzuführung zur Kathode erfolgt über einen eingeschmolzenen Molybdändraht. Die verfügbare Spannung soll 24 Volt und die Stromstärke zwischen 1-2 Ampere betragen. Durch Änderung des Elektrodenabstandes läßt sich die Stromstärke im kleinen

Bereich ändern.

Zur Durchführung der Elektrolyse werden 20 mMol Phosphoniumsalz in 50 ml dest. Wasser gelöst und in den Kathodenraum gefüllt. Ungelöstes Salz wird mit Methanol vollständig in Lösung gebracht. Den Anodenraum füllt man mit dest. Wasser auf und elektrolysiert dann bei 30° und höchstens 2 Ampere 1-3 Stunden lang. Die Thiolester sammeln sich in öligen Tropfen an der Quecksilberoberfläche an. Das Ende der Reaktion ist deutlich am Zurückgehen des Stromflusses zu erkennen. Man läßt dann das Quecksilber ab und schüttelt den restlichen Inhalt des Kathodenraums dreimal mit je 50 ml Äther aus. Die organische Phase, die Triphenylphosphin und den Thiolester enthält, wird über Magnesiumsulfat getrocknet, auf 50 ml eingeengt und mit der berechneten Menge Methyljodid zur Abtrennung des Triphenylphosphins versetzt. Man läßt über Nacht stehen, filtriert dann das ausgefallene Methyl-triphenylphosphoniumjodid ab und destilliert den Rückstand.

5.17.1 Thioisobuttersäure-S-benzylester

Darst. nach 5.17 aus 9,8 g (20 mMol) S-Benzylcarboxy-isopropyliden-triphenylphosphoniumchlorid. Elektrolysedauer etwa 2 Stunden bei 30°.

Ausb.: 3 g (79% d. Th.)

Sdp. 138°/13 mm

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1} ;

NMR(CCl_4): C_6H_5 , M τ =2,9; $\text{S}-\text{CH}_2-$, S τ =6.1; CH_2- , Sep. τ =7,4; CH_3- , D τ =8,9;

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OS}$ (194,2)

ber.: C 68,02% H 7,26%

gef.: C 68,13% H 7,18%

5.17.2 Thioisovaleriansäure-S-benzylester

Darst. nach 5.17 aus 10 g (20 mMol) S-Benzylcarboxy-isobutyliden-triphenylphosphoniumchlorid. Elektrolysedauer 4 Stunden.

Ausb.: 3,6 g (90% d. Th.)

Sdp. 115°/0,1 mm

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1670 cm^{-1} ;

NMR(CCl_4): C_6H_5 , M $\tau=2,95$; $\text{S}-\text{CH}_2$, S $\tau=6,05$; $\text{CH}-$, M $\tau=7,55$;
 $\text{CH}-\text{CH}_3$, D $\tau=8,9$; $\text{CH}-\text{CH}_2$, M $\tau=8,55$; $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$,
 T $\tau=9,2$;

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OS}$ (208,3)

ber.: C 69,17% H 7,72%

gef.: C 69,54% H 7,94%

5.18 Versuchsbeschreibung zur Darstellung von stabilen Alkyliden-triphenylphosphoranen aus Thiolester-Phosphoniumsalzen

20 mMol Thiolester-Phosphoniumsalz werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und einige Zeit kräftig mit 50 ml 10%iger Sodalösung durchgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Magnesiumsulfat sorgfältig getrocknet und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in heißem Benzol oder Essigester aufgenommen und nochmals filtriert. Aus dem Filtrat kristallisieren dann beim Einengen die Alkyliden-triphenylphosphorane. Sie lassen sich gut aus Methylenchlorid/Äther umfällen oder in kleinen Mengen aus Benzol oder Essigester umkristallisieren.

5.18.3 1-Thioäthoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran

Darst. nach 5.18 aus 10 g (20 mMol) 1-Thioäthoxycarbonyl-äthyl-triphenylphosphoniumjodid.

Ausb.: 4,1 g (55% d. Th.)

Schmp. 158° (Essigester)

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1540 cm^{-1} ; ν_{C-S} 980 cm^{-1} ;

NMR(CDCl_3): Phenylpr. M $\tau=2,6$; P-C- CH_3 , D $\tau=8,4$, $^3J_{PH}$ 15 Hz;
S- CH_2 , Q $\tau=7,25$; S- CH_2 - CH_3 , T $\tau=8,85$;

Analyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{OPS}$ (378,4)

ber.: C 72,99% H 6,12%

gef.: C 73,01% H 6,38%

5.18.4 1-Thiomethoxycarbonyl-n-butyliden-triphenylphosphoran

Darst. nach 5.18 aus 10,4 g (20 mMol) 1-Thiomethoxycarbonyl-n-butyl-triphenylphosphoniumjodid.

Ausb.: 4,8 g (62% d. Th.)

Schmp. 176° (Benzol)

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1540 cm^{-1} ;

NMR(CDCl_3): Phenylpr. M $\tau=2,6$; P-C- CH_2 , M $\tau=8,2$; P-C- CH_2 - CH_2
M $\tau=8,75$; P-C- CH_2 - CH_2 - CH_3 , T $\tau=9,4$; S- CH_3 ,
S $\tau=7,8$;

Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{OPS}$ (392,5)

ber.: C 73,44% H 6,42%

gef.: C 73,23% H 6,59%

5.18.1 Thiomethoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran

Darst. nach 5.18 aus 9,5 g (20 mMol) Thiomethoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoniumjodid.

Ausb.: 5,9 g (86% d. Th.)

Schmp. 208° (Benzol)

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1550 cm^{-1} ;

NMR(CDCl_3): Phenylpr. M τ =2,45; P-CH₂, D τ =6,35, $^2J_{PH}$ 22 Hz;
S-CH₃, S τ =7,75;

Analyse: C₂₁H₁₉OPS (350,4)

ber.: C 71,97% H 5,46%

gef.: C 72,20% H 5,56%

5.18.2 1-Thiomethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran

Darst. nach 5.18 aus 9,8 g (20 mMol) 1-Thiomethoxycarbonyl-äthyl-triphenylphosphoniumjodid.

Ausb.: 4,9 g (68% d. Th.)

Schmp. 184° (Essigester)

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1550 cm^{-1} ; ν_{C-S} 990 cm^{-1} ;

NMR(CDCl_3): Phenylpr. M τ =2,6; P-C-CH₃, D τ =8,3, $^3J_{PH}$ 15 Hz;
S-CH₃, S τ =7,8;

Analyse: C₂₂H₂₁OPS (364,4)

ber.: C 72,50% H 5,80%

gef.: C 72,82% H 5,97%

5.18.5 1-Thiomethoxycarbonyl-3-phenyl-propyliden-triphenylphosphoran

Darst. nach 5.18 aus 11,6 g (20 mMol) 1-Thiomethoxycarbonyl-3-phenyl-propyl-triphenylphosphoniumjodid.

Ausb.: 5,1 g (57% d. Th.)

Schmp. 175° (Benzol/Petroläther)

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1540 cm^{-1} ; ν_{C-S} 970 cm^{-1} ;

NMR(CDCl_3): Phenylpr. M τ =2,6; $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, M τ =3,15; $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}$
M τ =7,5; P-C- CH_2 , M τ =7,9; S- CH_3 , S τ =7,8;

Analyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{OPS}$ (454,5)

ber.: C 76,62% H 5,76%

gef.: C 76,93% H 6,32%

5.19 Wittig-Reaktionen der Thiolester-Phosphorane

30 mMol Phosphoran werden in 150 ml absolutem Benzol bei 80° tropfenweise mit einer Lösung von 30 mMol Aldehyd in 30 ml Benzol versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 4 Stunden unter Rückfluß gerührt und über Nacht stehenlassen. Das Benzol wird abgezogen und der Rückstand in 100 ml Äther aufgenommen und von der Hauptmenge des Triphenylphosphin-oxids abfiltriert. Die Lösung wird nach dem Eindampfen der Kugelrohrdestillation unterworfen. Man steigert dabei die Temperatur bei 0,2 mm langsam auf 110°. Die Rohprodukte kristallisiert man aus Äther oder Methanol um.

5.19.1 trans-4-Chlorthiozimsäure-S-methylester

Darst. nach 5.19 aus 10,5 g (30 mMol) Thiomethoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran und 4,2 g (30 mMol) 4-Chlor-

benzaldehyd. Bei der Kugelrohrdestillation geht die Hauptmenge des Thiolesters bei 105°/0,2 mm über.

Ausb.: 5,2 g (84% d. Th.)

Schmp. 96°(Äther)

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ 1600 cm^{-1} ;

NMR(C_6D_6): Phenylpr. M τ =3,05; Cl- C_6H_4 -CH=CH-, D τ =2,6
 J_{AB} 16 Hz; Cl- C_6H_4 -CH=CH-, D τ =3,55, J_{AB} 16 Hz;
 S-CH₃, S τ =7,85;

Massenspektrum: m/e = 212, 165, 137.

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClOS}$ (212,7)

ber.: C 56,46% H 4,23%

gef.: C 56,57% H 4,15%

5.19.2 trans-4-Chlor- α -Methyl-thiozimtsäure-S-methylester

Darst. nach 5.19 aus 10,8 g (30 mmol) 1-Thiomethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran und 4,2 g (30 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd. Kugelrohrdestillation bei 110°/0,2 mm.

Ausb.: 4,8 g (73% d. Th.)

Schmp. 25°(Äther)

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1} ;

NMR(C_6D_6): Phenylpr. Q τ =3,15; CH=C-, M τ =2,55; C-CH₃,
 D τ =8,1, J_{AB} 1,5 Hz; S-CH₃, S τ =7,9;

Massenspektrum: m/e = 226, 179, 151.

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClOS}$ (226,7)

ber.: C 58,27% H 4,85%

gef.: C 58,60% H 4,69%

5.19.3 trans-4-Nitro- α -Methyl-thiozimtsäure-S-äthyl-
ester

Darst. nach 5.19 aus 11,1 g (30 mMol) 1-Thioäthoxycarbonyl-
äthyliden-triphenylphosphoran und 4,5 g (30 mMol) 4-Nitro-
benzaldehyd.

Ausb.: 5,7 g (76% d. Th.)

Schmp. 47° (Methanol)

IR-Spektr.: $\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1} ;

NMR(C_6D_6): $\text{NO}_2\text{-C-CH}$, D τ =2,3; $\text{NO}_2\text{-C-CH-CH}$, D τ =3,3; CH=C ,
M τ =2,65; CH=C-CH_2 , D τ =8,15 ; S-CH_2 , Q τ =7,25;
 $\text{S-CH}_2\text{-CH}_3$, T τ =8,9;

Massenspektrum: m/e 251, 190.

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ (251,3)

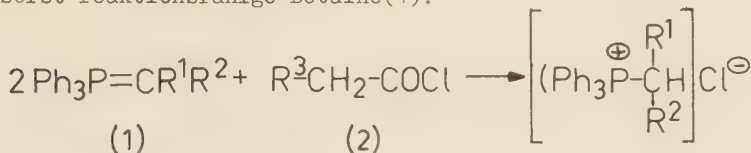
ber.: C 57,34% N 5,57% H 5,21%

gef.: C 57,61% N 5,38% H 5,15%

6. Zusammenfassung

6.1 Umsetzungen von sekundären Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Säurechloriden und Thiolcarbonsäureestern

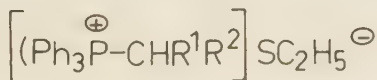
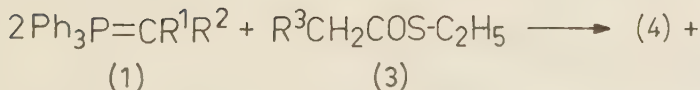
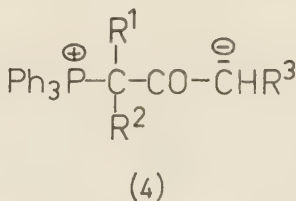
Bei den Umsetzungen von sekundären Alkyliden-triphenylphosphoranen(1) mit Säurechloriden(2) oder den entsprechenden Thiolcarbonsäure-S-äthylestern(3) entstehen äußerst reaktionsfähige Betaine(4):



+

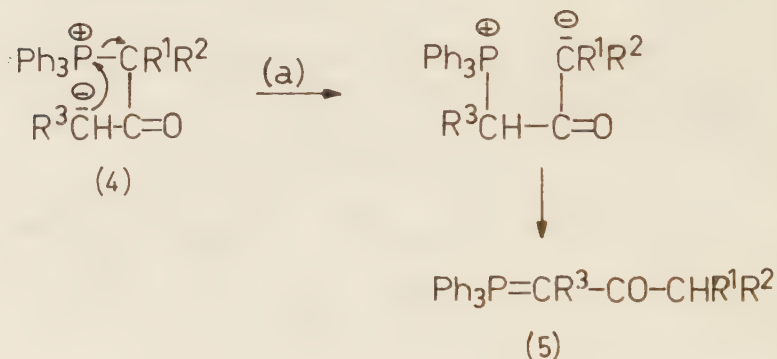
$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Alkyl}$

$\text{R}^3=\text{H, Alkyl}$

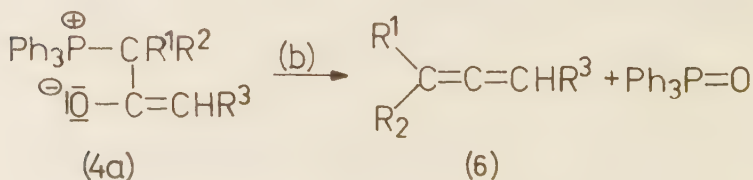


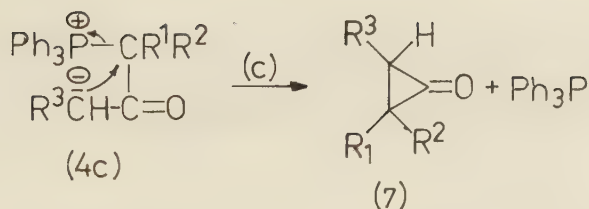
Die Betaine(4) reagieren beim Erhitzen, teilweise auch schon bei Raumtemperatur, je nach Art des Restes R^3 auf zwei verschiedenen Wegen weiter.

1. Ist $R^3=H$, so lagert sich das Betain(4) in das stabile β -Ketoilyd(5) um:

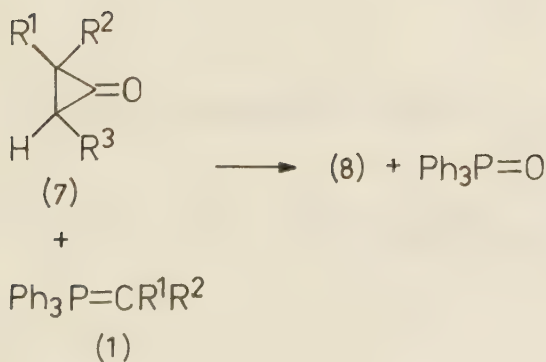
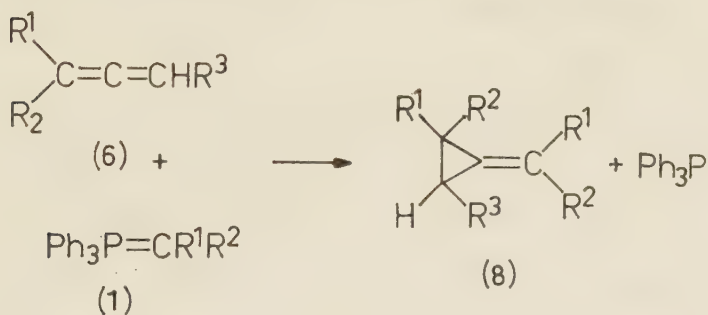


2. Für $R^1=R^2=R^3=CH_3$ kann die Umlagerungsreaktion nach Weg (a) wegen sterischer Hinderung nicht mehr erfolgen. Es lassen sich nun drei verschiedene Reaktionsmöglichkeiten des Betains(4) zum 2.2.3-Trimethylisopropyliden-cyclopropan(8) diskutieren. Einmal kann das Betain(4) aus der mesomeren Form(4b) in das Allen(6) und Phosphinoxid(Weg b) oder aus der Form(4c) in das Cyclopropanon(7) und Triphenylphosphin zerfallen (Weg c):

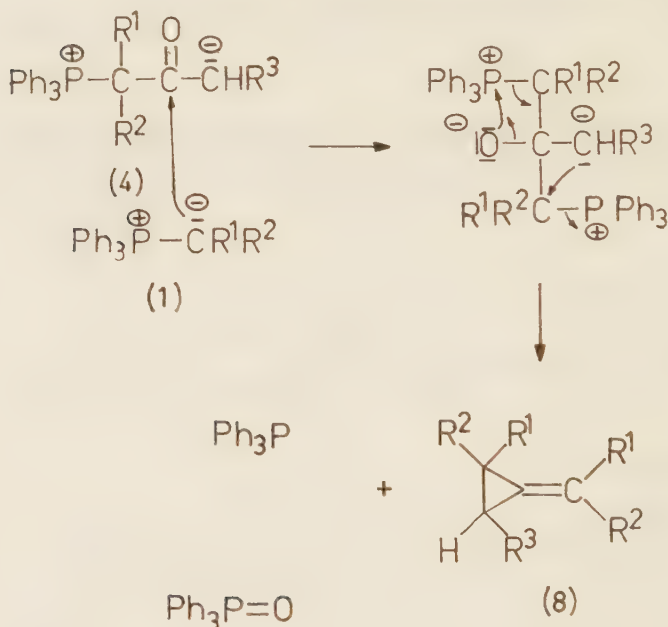




Sowohl das Allen(6) als auch das Cyclopropanon(7) können mit dem Ylid(1) zum 2.2.3-Trimethylisopropyliden-cyclopropan(8) reagieren, das isoliert wurde:

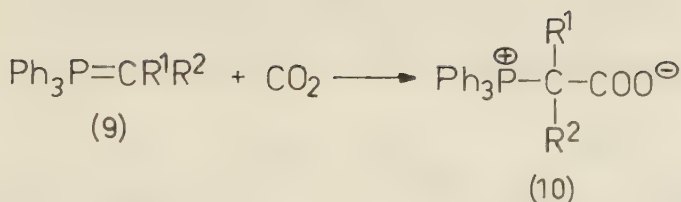


Das 2.2.3-Trimethylisopropyliden-cyclopropan(8) kann auch direkt durch einen nukleophilen Angriff des Ylids(1) auf die Betainzwischenstufe(4) entstanden sein:



6.2 Umsetzungen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Kohlendioxid

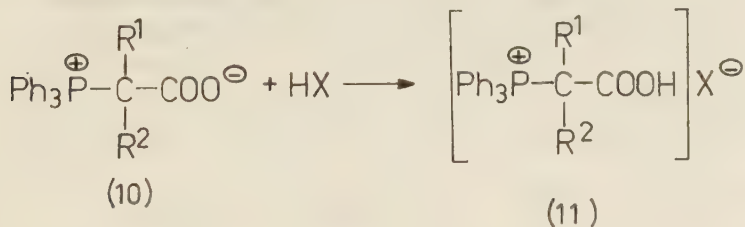
Instabile Alkyliden-triphenylphosphorane(9) reagieren mit Kohlendioxid zu den Betainen(10):



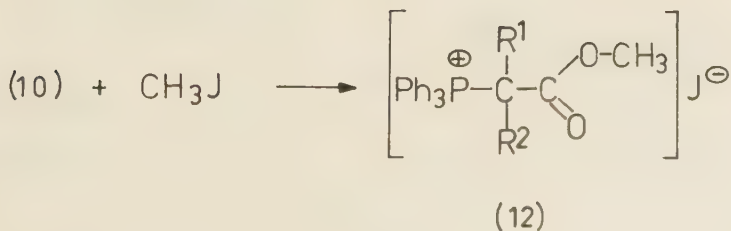
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Alkyl}$

$\text{R}^2 = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Phenyl}$

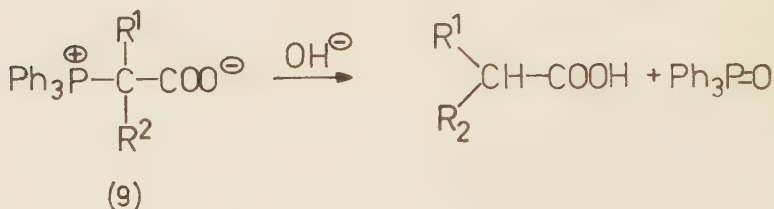
Sind R^1 und $\text{R}^2 = \text{Alkyl}$, so lassen sich die Carboxylierungsprodukte(10) mit Halogenwasserstoffsäuren in die stabilen Phosphoniumsalze(11) oder mit Methyljodid in die Carboxymethoxyverbindungen(12) überführen:



$\text{R}^1 \text{ u. } \text{R}^2 = \text{Alkyl}$

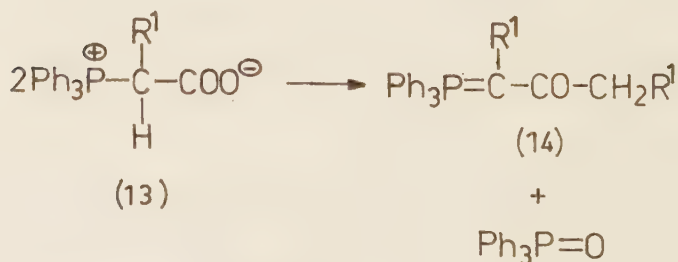


Alle Betaine(9) lassen sich leicht alkalisch zu Carbonsäuren verseifen die ein C-Atom mehr besitzen als die Ausgangsverbindungen:

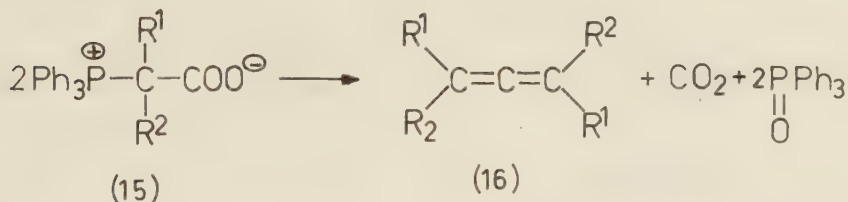


Die thermische Zersetzung der Betaine(9) unter Luftausschluß liefert je nach Struktur der eingesetzten Verbindungen zwei verschiedene Reaktionsprodukte.

1. Betaine(13) mit einem H-Atom am zum Phosphor α -ständigen Kohlenstoffatom geben beim Erhitzen Triphenylphosphinoxid und die stabilen Alkyliden-triphenylphosphorane (14):



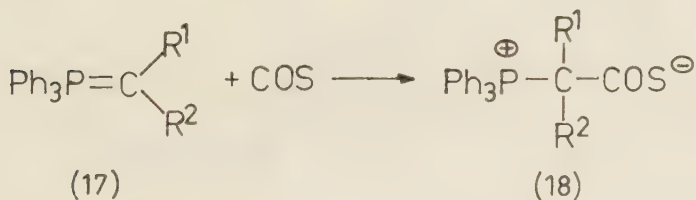
2. Betaine(15) mit zwei Alkylresten am zum Phosphor α -ständigen Kohlenstoffatom führen bei der thermischen Zersetzung zu Triphenylphosphinoxid und Tetraalkylallenen(16) und Kohlendioxid:



$\text{R}^1 \text{ u. } \text{R}^2 = \text{Alkyl}$

6.3 Umsetzungen von instabilen Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Kohlenoxisulfid

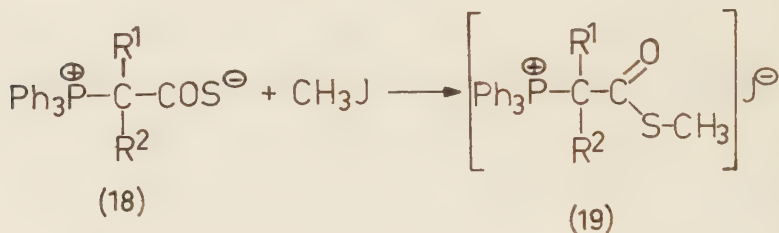
Beim Einleiten von Kohlenoxisulfid in benzolische Lösungen von Alkyliden-triphenylphosphoranen(17) entstehen die Phosphoniumbetaine(18):



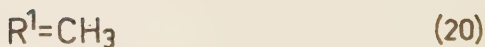
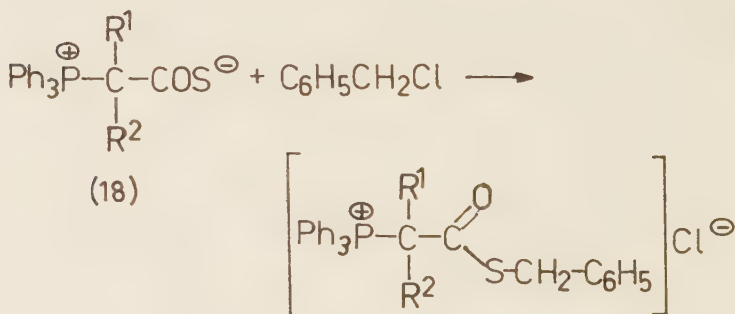
$\text{R}^1 = \text{H, Alkyl}$

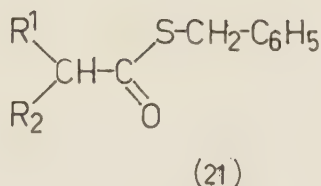
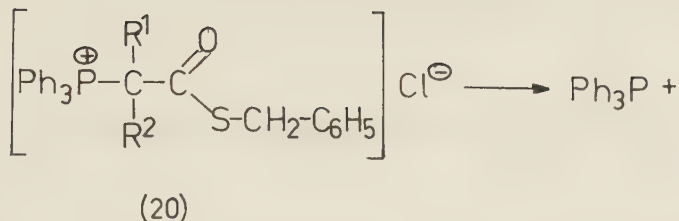
$\text{R}^2 = \text{H, Alkyl}$

Alle dargestellten Betaine(18) lassen sich mit Methyl- oder Äthyljodid am Schwefelatom zu Thiolester-Phosphoniumsalzen(19) alkylieren:

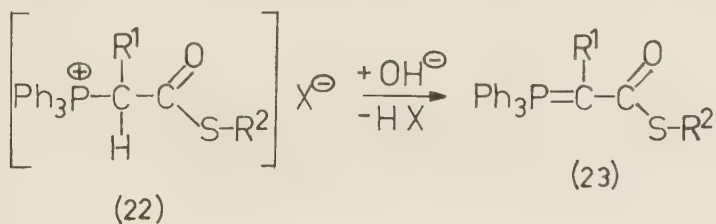


Durch Umsetzung der Thiocarboxy-Phosphoniumbetaine(18) mit Benzylchlorid erhält man die S-Benzylester-Phosphoniumsalze(20). Die Salze(20) lassen sich elektrolytisch leicht in Triphenylphosphin und die entsprechenden Thiolester(21) spalten:





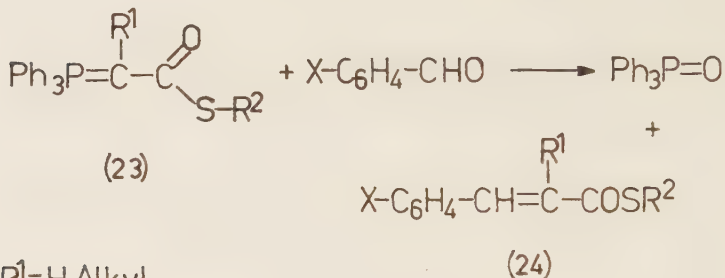
Aus Thiolester-Phosphoniumsalzen(22), die am zum Phosphor α -ständigen Kohlenstoff wenigstens ein Wasserstoffatom besitzen, erhält man durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mit verdünnter Sodalösung stabile Alkyliden-triphenylphosphorane(23):



$\text{R}^1 = \text{H, Alkyl}$

$\text{R}^2 = \text{Alkyl}$

Die Alkyliden-triphenylphosphorane(23) gehen mit Aldehyden Wittig-Reaktionen zu $\alpha\beta$ -ungesättigten Thioestern(24) ein :



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Alkyl}$

$\text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$

$\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_2$

An dieser Stelle danke ich allen Angehörigen des Instituts für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, die mir bei der Anfertigung dieser Arbeit immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben.

Lebenslauf

Horst Salbaum

geb. am 18. November 1940 in Schwabach(Mfr.)

1947 - 1952 Volksschule Georgensgmünd(Krs. Schwabach)

1952 - 1961 Oberrealschule Schwabach(Reifeprüfung)

1961 - 1965 Universität Erlangen-Nürnberg(Diplom-
Chemiker-Vorprüfung)

1965 - 1968 Universität Erlangen-Nürnberg(Diplom-
Chemiker-Hauptprüfung)

1968 - 1969 Universität Erlangen-Nürnberg(Diplom-
arbeit unter Leitung von Herrn Prof.
Dr. H.J. Bestmann)

1969 - 1971 Universität Erlangen-Nürnberg(Doktor-
arbeit unter Leitung von Herrn Prof.
Dr. H.J. Bestmann)

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990